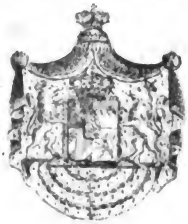
d med. 61 m
/2



BIBLIOTHECA
REGIA.
MONACENSIS.

Digitized by Google

<36617870420012

<36617870420012

Bayer. Staatsbibliothek

Digitized by Google

Digitized by Google

Handwörterbuch

der

praktischen Apothekerkunst.

Zweiter Band
K. bis Z.

180 & C

Digitized by Google

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Handwörterbuch

der praktischen

Apothekerkunst

von

Wilhelm Ludwig Bachmann.

Zweiter Band.

Nürnberg,
bei Johann Leonhard Schrag.

1839.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsverzeichniß des zweiten Bandes.

	Pag.
Kadmium	1
Kadmiumoxyde	2
Kadmium sulphuricum	2
Kali purum s. causticum	3
Kalium	12
Oxyde des Kaliums	15
Causticum	11
Kali sulphuratum	17
Tinctura kalina	23
Kobaltum	25
Kobaltoxyde	26
Kobaltsalze	27
Lac	27
Lactoline	33
Acidum lacticum	40
Emulsin	42
Caseum	35
Lithium	42
Lithion	43
Lithionsalze	43
Magnesia s. Talcia	44
Talcium	47
Malthum Hordei	47
Diastase	49
Cerevisia	51
Manganum	52
Manganoxyde	53
Mangansalze	59
Mucilagines	61
Gummi	61
Mucus	68
Naphtha	69
Naphtha aceti	70
— muriatica	74
— chlorica	77
Spiritus salis dulcis	78
Naphtha nitrica	81
Spiritus nitri dulcis	87
Oxalnaphtha	89
Weinsteinnaphtha	89
Zitronennaphtha	91
Benzoenaphtha	91
Oenanthsäurenaphtha	93
Oenanthsäure	93
Natrum s. Alkali minerale	94
Natrium	95
Natriumoxyde	96
Niccolum	97
Nickeloxyde	98
Nickelsalze	99
Nitrogenium	100
Amide	103
Oxamid	103
Melon	104
Melam	104
Melamin	104
Ammelin	104
Ammelid	104
Cyanylsäure	104
Chlorcyan	104
Schwefelcyan	105
Olea et Pinguedines	105
Olea cocta	140
Balsamum sulphuris	151
Sperma ceti	152
Adipocire	153
Cera	155
Olea aetherea	160
Camphora	228
Camphorsäure	233
Olea empyreumatica	234
Fuselöle	250
Fermentol	253
Kreosot	254
Paraffin	265
Eupion	267
Picamar	270
Pittakall	273
Kapnomor	274
Holzgeist	277
Spiritus pro-aceticus	283
Cedriret	283
Naphthalin	284
Fuligo	286
Opium	298
Morphium	298
Acidum meconicum	301
Narcotin	305
Codein	308
Narcein	310
Meconin	312
Ova	317
Oxygenium	325
Pastae	346
Phosphorus	361
Pigmenta	368
Pilulae	386
Platina	389
Platinschwamm	392
Platinmohr	394
Platinoxyd	395
Platinsalze	397
Iridium	403
Osmium	407
Palladium	409
Rhodium	411
Plumbum	412
Bleioxyde	414
Bleisalze	422
Pulpa	428
Reagentia	430
Resinae	458
Cautschuck	494
Balsame	499

Digitized by Google

	Pag.
Gummiharze	507
Lackfirnisse	511
Saccharum	515
Rohrzucker	513
Krümmelzucker	524
Schleimzucker	530
Milchzucker	530
Mannazucker	532
Queckenzucker	533
Elaeosaccharа	533
Conservae	534
Morsuli	536
Saccharum hordei	537
Rotulae	537
Syrupi	539
Mella	546
Oxymel	549
Sanguis	551
Sapo	561
Sapo kalinus	563
— natricus	564
— medicatus	567
Acidum stearicum	574
— margarinicum	575
— oleacicum	576
Sapo Starkeyanus	582
— acidus	584
Silicea	585
Silicium	588
Vitrum	589
Wasserglas	596
Kieselfeuchtigkeit	597
Zirkonerde	598
Beryllerde	600
Yttererde	601
Thorerde	601
Species	602
Spiritus abstractitii	603
Stannum	603
Zinnoxyde	607
Zinnsalze	610
Schwefelzinn	615
Strychnium	618
Strychn. nitric.	622
Brucin	623
Succi inspissati	625
Sulphur	629
Sulphur praecipitatum	634
Schwefelkohlenstoff	639
Schwefelphosphor	646
Tannin	650
Tanningensäure	657
Japonsäure	659
Rubinsäure	659
Eichengerbsäure	661
Chinagerbsäure	661
Catechugerbsäure	661
Atramentum	663
Tincturae	671
Unguenta	679
Urcum	684
Urina	686
Acidum uricum	694
Allantoissäure	696
Acidum purpuricum	976
Acidum cyanuricum	698
Hippursäure	697
Vinum	698
Vina medicata	704
Zincum	709
Zincum oxydatum	715
Zinksalze	725
Cerium	730
Titanium	731
Tantalum	732
Wolframium	735
Molybdaenum	738
Uranium	742
Tellurium	744
Vanadium	749
Selenium	752

Nachträge.

Acetum	757
Aceta medicata	758
Acidum aceticum	760
Ammoniacum aceticum	760
Kali aceticum	761
Natrum aceticum	763
Cuprum aceticum	764
Plumbum aceticum	764
Acidum benzoicum	766
Acidum borussicum	770
Cyan	772
Cyansäure	775
Kali ferruginoso-hydrocyanic.	776
Hydrargyr. hydrocyanic.	778
Acidum carbonic.	779
Ammonium carbonic.	780
Kali carbonic.	782
— bicarbonic.	784
Natrum carbonic.	785
— — acidul.	786
Plumbum carbonic.	787
Acidum citricum	790
— formicum	791
— gallicum	794
— hydrothionicum	796
— malicum	796
— muriaticum	800
Acidum nitricum	803
Nitrosum	804
Kali nitricum	805
Baryta nitrica	808
Argentum nitricum	809
Bismuthum nitricum	809
Hydrargyrum nitricum	810
Acidum phosphoricum	811
Natrum phosphoricum	813
Acidum succinicum	813
Acidum sulphuricum	814
Ferrum sulphuric. oxydat.	820
Hydrargyrum sulphuricum	831
Acidum tartaricum	822
Kali tartaricum acidum	823
Tartarus ammoniatus	824
Tartarus stibiatus	824
Aether	825
Alcohol	836
Aldehyd	840

Digitized by Google

	Pag.
Ammoniacum	841
Amylum	843
Antimonium	846
Vitrum Antimonii	850
Antimon. diaphoret.	851
Antimon. sulphur.	852
Kermes	853
Sulphur. antim aur.	859
Antimon-Wasserstoff	860
Aquae	865
Aqua destillatae	868
— amygdal. amararum	869
Arsenicum	873
Alkarsin	875
Alkargen	877
Ermittlung des Arsens	879
Aurum	894
Baryta	894
Bismuthum	896
Bromium	896
Caffein	896
Thein	896
Calcaria	898
Schwefelcalcium	898
Strontian	899
Carbo	901
Kohlenwasserstoff	903
Cinchonium et Chinium	903
Chlor u. Chinin	904
Jod u. Chinaalkaloide	904
Chinin, eisenblausaures	905
Chlor	905
Baryta muriatica	906
Calcaria muriatica	907
Argentum muriaticum	907
Aurum muriaticum	907
Cuprum muriaticum	907
Ferrum muriaticum	908
Tinctura nervina Bestuchefii	908
Hydrargyrum muriaticum	910
— — mite	911
Hydrargyrum ammoniato-muriat.	911
Stibium muriaticum	911
Bleichsalze	912
Chromium	913
Cuprum	914
Emplastrum Cerussae	916
Extract. narcotic.	918
Extract. spirituosa	919
Chlorophyll	919
Extractum Aconiti	920
Aconitin	920
Aconitsäure	920
Extractum Belladonn.	921
Atropin	921
Atropasäure	922
Extractum Chelidonii	922
Chelidonsäure	922
Pyrrhopin	923
Chelerythrin	923
Chelidonin	924
Chelidoxanthin	925
Extractum Chinae	926
Extractum Gentianae	927

	Pag.
Gentianin	927
Extractum Hellebor. alb.	928
Veratrin	928
Extractum Hyoscyami	928
Extractum Ipecacuanhae	928
Extractum Liquiritiae	929
Extractum Myrrhae	930
Extractum Nicotianae	930
Nicotin	930
Extractum Opii	931
Extractum Papav.	931
Phlorrhizin	932
Extractum Pulsatillae	932
Anemoninsäure	932
Extractum Quassiae	932
Quassiabitter	932
Extractum Rhei	933
Rhein	933
Farina	935
Fel tauri	936
Ferrum	938
Ferrum oxydulat. nigr.	938
Ferrum nitricum	941
Eisenbaum	941
Ferrum sulphurat.	941
Eisenchlorid	942
Fluor	943
Hydrargyrum	943
Hydrarg. oxyd.	944
— sulphurat.	944
Ermittlung des Quecksilbers	944
Indigo	946
Jodum	946
Jodsäure	949
Ueberiodsäure	949
Jodwasserstoffsäure	949
Jodkalium	949
Jodnatrium	951
Kali	952
Rhodizonsäure	953
Anthrakokali	953
Kali sulphuratum	954
Lac	955
Magnesia	956
kohlensaure Bittererde	956
Malthum	957
Manganum	958
Mucilagines	958
Naphtha	959
Olea et Pinguedines	959
Oleum laurinum	962
— cacao	962
— jecoris aselii	962
Olea cocta	962
Verbindung des Schwefels mit fetten Oelen	963
Wallrath	964
Wachs	965
Olea aetherea	965
Ol. amygd.	965
— armorac.	970
— caryophyll.	976
— laurocerasi	970
— sinapis	971
— spir. ulmar.	973

Digitized by Google

	Pag.
Gummiharze	507
Lackfirnisse	511
Saccharum	515
Rohrzucker	513
Krümmelzucker	524
Schleimzucker	530
Milchzucker	530
Manazucker	532
Queckenzucker	533
Elaeosaccharа	533
Conservae	534
Morsuli	536
Saccharum hordei	537
Rotulae	537
Syrupi	539
Mella	546
Oxymel	549
Sanguis	551
Sapo	561
Sapo kalinus	563
— natricus	564
— medicatus	567
Acidum stearicum	574
— margarinicum	575
— oleacicum	576
Sapo Starkeyanus	582
— acidus	584
Silicea	585
Silicium	588
Vitrum	589
Wasserglas	596
Kieselfeuchtigkeit	597
Zirkonerde	598
Beryllerde	600
Ytererde	601
Thorerde	601
Species	602
Spiritus abstractitii	603
Stannum	603
Zinnoxyde	607
Zinnsalze	610
Schwefelzinn	615
Strychnium	618
Strychn. nitric.	622
Brucin	623
Succi inspissati	625
Sulphur	629
Sulphur praecipitatum	634
Schwefelkohlenstoff	639
Schwefelphosphor	646
Tannin	650
Tanningensäure	657
Japonsaure	659
Rubinsaure	659
Eichengerbsäure	661
Chinagerbsäure	661
Catechugerbsäure	661
Atramentum	663
Tincturae	671
Unguenta	679
Urcum	684
Urina	686
Acidum uricum	694
Allantoissäure	696
Acidum purpuricum	976
Acidum cyanuricum	698
Hippursäure	697
Vinum	698
Vina medicata	704
Zincum	709
Zincum oxydatum	715
Zinksalze	725
Cerium	730
Titanium	731
Tantalum	732
Wolframium	735
Molybdaenum	738
Uranium	742
Tellurium	744
Vanadium	749
Selenium	752

Nachträge.

Acetum	757
Aceta medicata	758
Acidum aceticum	760
Ammoniacum aceticum	760
Kali aceticum	761
Natrum aceticum	763
Cuprum aceticum	764
Plumbum aceticum	764
Acidum benzoicum	766
Acidum borussicum	770
Cyan	772
Cyansäure	775
Kali ferruginoso-hydrocyanic.	776
Hydrargyr. hydrocyanic.	778
Acidum carbonic.	779
Ammonium carbonic.	780
Kali carbonic.	782
— bicarbonic.	784
Natrum carbonic.	785
— — acidul.	786
Plumbum carbonic.	787
Acidum citricum	790
— formicium	791
— gallicum	794
— hydrothionicum	796
— malicum	796
— muriaticum	800
Acidum nitricum	803
Nitrosum	804
Kali nitricum	805
Baryta nitrica	808
Argentum nitricum	809
Bismuthum nitricum	809
Hydrargyrum nitricum	810
Acidum phosphoricum	811
Natrum phosphoricum	813
Acidum succinicum	813
Acidum sulphuricum	814
Ferrum sulphuric. oxydat.	820
Hydrargyrum sulphuricum	831
Acidum tartaricum	822
Kali tartaricum acidum	823
Tartarus ammoniatus	824
Tartarus stibiatus	824
Aether	825
Alcohol	836
Aldehyd	840

Digitized by Google

	Pag.
Ammoniacum	841
Amylum	843
Antimonium	846
Vitrum Antimonii	850
Antimon. diaphoret.	851
Antimon. sulphur.	852
Kermes	853
Sulphur. antim aur.	859
Antimon-Wasserstoff	860
Aquae	865
Aqua destillatae	868
— amygdal. amararum	869
Arsenicum	873
Alkarsin	875
Alkargen	877
Ermittlung des Arsens	879
Aurum	894
Baryta	894
Bismuthum	896
Bromium	896
Caffein	896
Thein	896
Calcaria	898
Schwefelcalcium	898
Strontian	899
Carbo	901
Kohlenwasserstoff	903
Cinchonium et Chinium	903
Chlor u. Chinin	904
Jod u. Chinaalkaloide	904
Chinin, eisenblausaures	905
Chlor	905
Baryta muriatica	906
Calcaria muriatica	907
Argentum muriaticum	907
Aurum muriaticum	907
Cuprum muriaticum	907
Ferrum muriaticum	908
Tinctura nervina Bestuchefii	908
Hydrargyrum muriaticum	910
— — mite	911
Hydrargyrum ammoniato-muriat.	911
Stibium muriaticum	911
Bleichsalze	912
Chromium	913
Cuprum	914
Emplastrum Cerussae	916
Extract. narcotic.	918
Extract. spirituosa	919
Chlorophyll	919
Extractum Aconiti	920
Aconitin	920
Aconitsäure	920
Extractum Belladonn.	921
Atropin	921
Atropasäure	922
Extractum Chelidonii	922
Chelidonsäure	922
Pyrrhopin	923
Chelerythrin	923
Chelidonin	924
Chelidoxanthin	925
Extractum Chinae	926
Extractum Gentianae	927
Gentianin	927
Extractum Hellebor. alb.	928
Veratrin	928
Extractum Hyoscyami	928
Extractum Ipecacuanhae	928
Extractum Liquiritiae	929
Extractum Myrrhae	930
Extractum Nicotianae	930
Nicotin	930
Extractum Opii	931
Extractum Papav.	931
Phlorrhizin	932
Extractum Pulsatillae	932
Anemoninsäure	932
Extractum Quassiae	932
Quassiabitter	932
Extractum Rhei	933
Rhein	933
Farina	935
Fel tauri	936
Ferrum	938
Ferrum oxydulat. nigr.	938
Ferrum nitricum	941
Eisenbaum	941
Ferrum sulphurat.	941
Eisenchlorid	942
Fluor	943
Hydrargyrum	943
Hydrarg. oxyd.	944
— sulphurat.	944
Ermittlung des Quecksilbers	944
Indigo	946
Jodum	946
Jodsäure	949
Ueberiodsäure	949
Jodwasserstoffsäure	949
Jodkalium	949
Jodnatrium	951
Kali	952
Rhodizonsäure	953
Anthrakokali	953
Kali sulphuratum	954
Lac	955
Magnesia	956
kohlensaure Bittererde	956
Malthum	957
Manganum	958
Mucilagines	958
Naphtha	959
Olea et Pinguedines	959
Oleum laurinum	962
— cacao	962
— jecoris aselli	962
Olea cocta	962
Verbindung des Schwefels mit fetten Oelen	963
Wallrath	964
Wachs	965
Olea aetherea	965
Ol. amygd.	969
— armorac.	970
— caryophyll.	970
— laurocerasi	970
— sinapis	971
— spir. ulmar.	973

Digitized by Google

	Pag.
terebinth.	973
Camphora	973
Ol. petrae	975
— resin. elast.	975
Fuselöle	976
Fermentol	977
Kreosot	978
Holzgeist	978
Essiggeist	979
Naphthalin	979
Opium	979
Morphin	980
Essigsaures Morphin	981
Oxymorphium	982
Phosphorus	983
Phosphoroxyd	984
Pigmenta	986
Platina	986
Platinchlorür-Ammoniak	986
Platinirung andrer Metalle	987
Plumbum	988
Bleioxyde	988
Bleiglätte	989
Chlorblei	988
Chem. Ermittlung des Bleis	989
Resinae	990
Resinae jalappae	992
Bernstein	993
Balsame	993
Perubalsam	994
Saccharum	994
Krümmelzucker	995
Kürbiszucker	995
Conserven	995
Sanguis	996
Silicia	997
Künstliche Rubine	998
Stannum	999
Zinnoxydul	999
Zinnoxyd	1000
Chlorzinn	1000
Schwefelzinn	1001
Strychnium	1001
Upasgift	1002
Sulphur.	1003
Schwefelkohlenstoff	1003
Schwefelmetalle	1004
Tannin	1004
Tinctura Rhei aquosa	1005
Unguenta	1005
Ureum	1005
Harnsäure	1006
Zincum	1009
Zinkoxyd	1009
Kohlensaures Zinkoxyd	1010
Chlorzink	1010
Zink und andre Metelle	1010
Ermittlung des Zinkvitriols	1010
Register	1011
Index nominum latinorum etc.	1051
Weitere Nachträge	1067

Digitized by Google

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS.

Kadmium. Kadmium.

Das Kadmium kommt in verschiedenen Zinkerzen, sowohl als Oxyd im Galmei, als auch in der Blende als Schwefelkadmium vor und ist daher auch ein Begleiter des aus diesen Erzen dargestellten Zinks, namentlich des schlesischen, welches immer einige Procente dieses Metalls enthält. Da das Kadmium flüchtiger ist, als das Zink, so fängt man das bei der Zinkdestillation zuerst übergehende Metall besonders auf und erhält durch nochmalige Destillation desselben mit kohlenhaltigen Körpern ein von fremden Metallen ziemlich freies Kadmium. Um reines Kadmium zu gewinnen, löst man das kadmiumhaltige Zink oder irgend ein kadmiumhaltiges Zinkoxyd in verdünnter Schwefelsäure auf, verdünnt die mit einem Überschuß von Säure versetzte Auflösung mit Wasser und leitet durch dieselbe einen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange, als noch ein gelber Niederschlag (Schwefelkadmium) entsteht. Das Zink bleibt in der Auflösung zurück, da bei überschüssiger Säure das Schwefelwasserstoffgas nicht zerlegend auf das Zinksalz einwirkt. Das gefällte Schwefelkadmium wird hierauf, nachdem es sorgfältig ausgewaschen worden ist, in concentrirter Salzsäure aufgelöst, welche Auflösung schon in der Kälte unter heftiger Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas ohne alle Abscheidung von Schwefel erfolgt, der Überschuß der Säure wird durch Verdunsten aus der Auflösung entfernt, das Evaporat mit Wasser verdünnt, und daraus mittelst Zusatz von kohlensaurer Kalilösung das Kadmiumoxyd als kohlensaures Salz niedergeschlagen. Man digerirt dasselbe mit kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit, um das etwa vorhanden gewesene und mitgefällte Zink- und Kupferoxyd, welche beide in dieser Flüssigkeit auflöslich sind, zu entfernen, wäscht es mit Wasser aus, entfernt daraus durch Glühen die Kohlensäure und erhitzt es mit $\frac{1}{10}$ ausgeglühtem Kienruß gemengt in einer gläsernen oder porcellanen Retorte bis zum Rothglühen, bei welchem Hitzgrad es durch den Kohlenstoff zu Metall reduzirt, sich als Dampf verflüchtigt und sich in der Wasser enthaltenden Vorlage verdichtet. Durch die gleichzeitig sich entwickelnde Kohlensäure, welche die atmosphärische Luft aus der Vorlage austreibt, wird die Entzündung des Kadmiumgases verhindert, welche sonst in Berührung mit dem atmosphärischen Gas erfolgen würde. Wollaston fällt aus der salzsauren Kadmiumlösung durch Eisen zuerst die fremden Metalle, wie Kupfer ꝛc., bringt dann die Flüssigkeit in eine Platinschale und setzt sie mit einem Stückchen Zink in Berührung, wo sich durch die Wirkung der electrischen Platin- (Zink-) Kette das negativelectrische Chlor mit dem positivelectrischen Zink verbindet und sich das positiv-electrische Kadmium, von dem negativ-electrischen Platin angezogen, an demselben als Metall niederschlägt.

Das Kadmium besitzt eine dem Zinn und Zink ähnliche, jedoch etwas weißere Farbe, ist stark glänzend und nimmt eine schönere Politur an, als

Digitized by Google

das Zink. Sein spec. G. ist 8,6944; sein Gefüge ist dicht, und sein Bruch hackig. Es ist weich, jedoch härter, als Zinn, fühlt sich zart an, färbt, wie Blei, ab und läßt sich leicht mit dem Messer schneiden; beim Biegen knistert es, wie Zinn. Es ist dehnbar, läßt sich zu Draht ziehen und zu dünnen Blättchen hämmern und kann auch durch die Feile zerkleinert werden. Es ist sehr leichtflüssig, schmilzt lange vor dem Glühen, verflüchtigt sich aber erst etwas über dem Siedpunkt des Quecksilbers in geruchlosen Dämpfen, welche sich an kälteren Theilen zu Tropfen verdichten, die öfters in regelmäßigen Octaëdern krystallisiren. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich das Kadmium an der Luft nicht, außer daß es etwas matt wird; erhitzt man es aber beim Zutritt derselben, so entzündet es sich, brennt mit einem braungelben geruchlosen Rauche, der sich an kalten Körpern als ein gelbes Pulver verdichtet. In wässeriger Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure wird das Kadmium sehr langsam unter Wasserstoffgasentwicklung aufgelöst. Salpetersäure äußert eine heftige Einwirkung auf dasselbe schon in der Kälte, indem sie es rasch oxydirt und dann auflöst. Die Auflösung darf, wenn das Kadmium zink- und bleifrei ist, von chroms. Kalilösung nicht gefärbt oder getrübt werden; bei Anwesenheit jener Metalle wird aber ein gelber Niederschlag entstehen.

Das Kadmiumoxyd wird aus den Auflösungen der Kadmiumsalze durch Alkalien als ein weißes Hydrat abgeschieden, das durch Erhitzen sein Wasser verliert und dann als ein braungelbes Pulver erscheint. Zuweilen bildet es auch purpurfarbene, undurchsichtige Nadeln. An der Luft liegend, nimmt es allmählig Kohlensäure auf und gibt dann beim Übergießen mit Säuren Kohlensäuregas aus. Es ist unlöslich in Wasser, geschmacklos, unschmelzbar, feuerbeständig und bildet mit den Säuren meist farblose, widrig metallisch schmeckende und brechenerregende Salze. Das durch Ammoniak gefällte Hydrat ist in einem Überschuß des Ammoniaks auflöslich; das kohlensaure Kadmiumoxyd wird aber von den kohlensauren Alkalien nicht aufgelöst, von kohlensaurem Ammoniak jedoch in dem Falle, wenn viel freie Säure vorhanden war. Die Kadmiumsalze werden, wenn sie auch viel freie Säure enthalten, durch Schwefelwasserstoffgas und durch schwefelwasserstoffs. Schwefelalkalien gelb gefällt, aber weder durch Gallustinktur noch durch chromsaures Kali verändert. Aus den Auflösungen der Kadmiumsalze wird das Kadmium durch das Zink metallisch gefällt. Das schwefelsaure Kadmium (Cadmium sulphuricum) ist das einzige Kadmiumpräparat, welches bis jetzt in der Arzneikunde angewendet worden ist. Man erhält es durch Auflösen von fein zertheiltem Kadmium in kochender verdünnter Schwefelsäure, oder schneller durch Zerlegung des kohlensauren Kadmiumoxydes mit verdünnter Schwefelsäure und Krystallisation der neutralen Auflösung. Dieses Salz krystallisirt in großen, durchsichtigen, farblosen Prismen oder rechtwinklichen Säulen, die denen des Zinkvitriols sehr ähnlich sind, an der Luft schwach verwittern, einen herben metallischen Geschmack besitzen, beim schwachen Erhitzen, ohne zu schmelzen, ihr Krystallwasser verlieren und sich dann beim

Digitized by Google

stärkern Erhitzen unter Verlust von Säure in basisch schwefelsaures Kadmiumoxyd verwandeln. In Wasser ist es leicht löslich. — Schwefelkadmium bildet sich, jedoch schwierig, beim Zusammenschmelzen von Kadmium und Schwefel, leichter beim Glühen von Kadmiumoxyd und Schwefel oder durch Niederschlagen einer Kadmiumsalzlösung mit Schwefelwasserstoff. Es besitzt eine zitronengelbe, ins Pomeranzenfarbne übergehende Farbe, wird beim jedesmaligen Erhitzen bis zum Glühen erst bräunlich, dann kermesinroth; schmilzt bei anfangender Weißglühhitze, ohne sich zu verflüchtigen und erstarrt beim Erkalten in glimmerartigen zitronengelben Blättchen. Seines Verhaltens zur Salzsäure ist schon oben gedacht worden; Salpetersäure löst es unter Entwicklung von Hydrothionsäure und Absatz von Schwefel auf. Es hat, aus einem Kadmiumsalz so eben durch Schwefelwasserstoff gefällt, die größte Ähnlichkeit mit dem auf nassem Wege erhaltenen Schwefelarsenik, von dem es sich chemisch dadurch unterscheidet, daß es in Ätzammoniak unauflöslich ist, während das Schwefelarsen davon aufgelöst wird. — Chlorkadmium erscheint im trocknen Zustande als eine durchscheinende, leicht schmelzbare und flüchtige, in glimmerartigen Blättchen sich anlegende, an der Luft verwitternde Masse. Mit den Metallen geht es leicht Verbindungen ein und macht sie spröde, daher kadmiumhaltiges Zink zur Messingfabrikation nicht anwendbar ist.

Kali purum s. causticum. Alkali vegetabile causticum. Sal alkali causticus. Reines oder kaustisches Kali. Kaustisches vegetabilisches Alkali. Ätzsalz.

Das Kali kommt in der Natur ziemlich häufig, aber nicht im freien Zustande vor. Als schwefelsaures Kali findet es sich im Seewasser, in manchem Mineralwasser, im Alaunstein, Alaun und Polyhalid, als Salpeter auf der Oberfläche der Erde; mit Kieselerde und andern Erden verbunden in mehreren Steinen, vorzüglich im Feldspath, Leucit, Glimmer, Talk ꝛc.; dann ist es als Metall (Kalium) an Chlor gebunden, als Chlorkalium im Meerwasser und auch im Kochsalz enthalten. — Vorzüglich reichlich wird es jedoch im Pflanzenreich angetroffen und fast alle Pflanzen, diejenigen ausgenommen, welche in einem mit Kochsalz durchdrungenen Boden wachsen, enthalten, freilich in sehr ungleicher Menge, dasselbe. In diesen ist das Kali jedesmal an eine Säure gebunden, vornehmlich an Pflanzensäure, in geringerer Menge auch an Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure. Bei dem Verbrennen der Pflanzen wird das pflanzensaure und salpetersaure Kali zerstört und in kohlensaures Kali verwandelt, das schwefelsaure und phosphors. Kali aber unverändert in der Asche gefunden. Durch Auslaugen der Asche mit Wasser und Verdunsten der Lauge wird das kohlensaure Kali im unreinen Zustande als Pottasche erhalten. (S. kohlensaures Kali.)

Digitized by Google

Man stellt das Ätzkali zum pharmaceutischen Gebrauch auf folgende Weise dar: In einem geräumigen, blanken, eisernen Kessel werden in **24** Theilen zum Sieden gebrachtem Wasser **2** Theile gereinigte Pottasche (Kali carbon. dep.) aufgelöst, unter beständigem Umrühren und Kochen **3** Theile gebrannter Kalk, entweder im gepulverten Zustande oder durch Besprengen mit Wasser in ein lockeres Kalkhydratpulver verwandelt, hinzugesetzt, und das Ganze eine halbe Stunde lang im Kochen erhalten. Man richtet es so ein, daß das Kochen nicht aufhört, und setzt erst dann eine neue Portion Kalk hinzu, wenn die vorher eingetragene einige Minuten mit der Flüssigkeit gekocht hat. Es wird nun eine kleine Probe der Lauge abfiltrirt und mit Kalkwasser vermischt; erfolgt hiebei eine Trübung, so ist noch nicht alles kohlensaure Kali zersetzt, und es muß noch etwas Ätzkalk zugesetzt werden, bis sich die Probe mit Kalkwasser ohne alle Trübung mischen läßt. Man kann die Probe auch auf die Weise anstellen, daß man die abfiltrirte Lauge in eine verdünnte Säure gießt, wo, wenn noch Aufbrausen entsteht, noch Kalk zugesetzt werden muß, bis bei neuen Proben kein Aufbrausen mehr erfolgt. Die hier vorgeschriebene Menge Kalk ist jedoch gewöhnlich mehr, als hinreichend, alles kohlensaure Kali in Ätzkali zu verwandeln; doch schadet ein Überschuß von Kalk nicht, da die geringe Menge, die sich mit auflöst, bei dem nachherigen Verdunsten der Lauge durch Anziehung von Kohlensäure gefällt wird. Der ganze Inhalt des Kessels wird nun auf einen, mit kochendem Wasser ausgebrühten Spitzbeutel von dichter, weißer Leinwand oder auf ein großes Preßtuch geschüttet, der Rückstand, wenn der größte Theil der Flüssigkeit abgelaufen ist, wieder in den Kessel zurückgebracht, abermals mit der Hälfte der zuerst genommenen Wassermenge zum Sieden erhitzt, dann wieder auf das Seihtuch gegeben und endlich in einer eisernen Presse ausgepreßt. Die Lauge geht zwar anfangs, so lange die groben Poren des Filtrums nicht verstopft sind, nicht hell, sondern durch die sehr fein darin vertheilte kohlens. Kalkerde trüb durch das Filtrum, allein dieß schadet nichts, da man die Laugen doch muß absetzen lassen. Die sämmtlich erhaltene Flüssigkeit läßt man in damit vollgefüllten, hohen und engen Flaschen so lange ruhig stehen, bis sich alles trübe abgesetzt hat, oder man verdunstet sie sogleich, indem auch die vorher geklärte Lauge sich bei dem weitern Abdampfen wieder trübt, in dem vorher gereinigten Kessel bei etwas raschem Feuer bis zu dem Punkt, daß **4** Unzen derselben ein Gefäß, welches genau **3** Unzen Wasser faßt, ganz anfüllt, oder, was gleich viel ist, bis sie ein sp. G. von **1,333** zeigte. Sie wird dann wieder in verschlossene Flaschen gefüllt und, wenn sie völlig helle geworden ist, von dem Bodensatz hell abgegossen und in grünen mit eingeriebenen Stöpseln versehenen Gläsern aufbewahrt, unter dem Namen **Liquor kali caustici, Potassa pura liquida, Lixivium causticum.** Der trübe Theil der Lauge kann auf ein Filtrum gebracht, und die ablaufende Flüssigkeit ebenfalls zu der übrigen Lauge gegossen werden. Gläser von weißem Glase greift die Ätzkalilauge mit der Zeit bedeutend an, und endlich bekommen sie Risse. Kommt etwas von der Lauge zwischen den eingeriebenen Stöpsel, wo

Digitized by Google

das Glas matt gerieben ist, so entsteht bald eine feste Verbindung, wodurch der Stöpsel gleichsam eingekittet wird und ohne Verlust des Glases öfters nicht herauszubringen ist. Es muß daher beim Einfüllen der Lauge die Mündung des Glases gut abgetrocknet und mit etwas Talg fett gemacht werden. Durch den Ätzkalk wird dem Kali die Kohlensäure entzogen, und dasselbe bleibt im ätzenden Zustande in der Flüssigkeit aufgelöst. Bei der großen Neigung des Ätzkali, sich wieder mit Kohlensäure zu verbinden, ist es nöthig, das Koliren, Abdampfen ꝛc. so schnell als möglich zu betreiben, überhaupt die Einwirkung der Luft möglichst abzuhalten; auch ist es zweckmäßig, bei dem Verdunsten der Lauge etwas frischen Ätzkalk zuzusetzen, der verhindert, daß sich Kohlensäure aus der Luft mit dem Kali verbindet. Nach den Erfahrungen Liebig's (Pogg. Ann. XXXII. 461) entzieht in concentrirter Lösung ätzendes Kali dem kohlensauren Kalk Kohlensäure; deshalb wird 1 Theil kohlensauren Kali's in 4 Th. Wasser gelöst, mit Kalk nicht ätzend, wohl aber sogleich auf allmähligem Zusatz von mehr Wasser; im Gegentheil vermag concentrirte Ätzkalilauge Kreide ätzend zu machen.

Die Ätzlauge darf nur schwach gelblich gefärbt seyn und muß nicht zu viel Kohlensäure enthalten; denn ganz von Kohlensäure frei ist es kaum möglich diese Flüssigkeit darzustellen. Eine schwache Trübung mit Kalkwasser erfolgt daher jedesmal; doch darf die Lauge mit Säuren nicht aufbrausen, sonst enthält sie zu viel Kohlensäure. Wird sie mit kohlensaurer Kalilösung getrübt, so enthält sie Kalkerde, welches aber nur höchst selten der Fall seyn dürfte. Kiesel- und Thonerde werden durch Zusatz von Salmiak entdeckt, wo eine Trübung entsteht. Schwefelsaure und salzsaure Salze werden in der vorher mit Salpetersäure neutralisirten Auflösung durch Baryt- und Silbersalpeter ausgemittelt. Zum technischen Gebrauch wird die Ätzlauge, Seifensiederlauge genannt, auf die Weise dargestellt, daß man in die in der Mitte gemachte Vertiefung eines auf den steinernen Boden des Laboratoriums geschaufelten Haufens von 2, 3 bis 4 Theilen gesiebter, mit Wasser angefeuchteter, büchner Asche, 1 Theil gebrannten Kalk bringt, solchen mit dem zum pulverförmigen Löschen nöthigen Wasser begießt und mit Asche völlig bedeckt. Nachdem das Ablöschen beendigt ist, wird durch's Umschaufeln des ganzen Haufens Alles genau miteinander vermengt, das Gemenge in einem hölzernen Kübel, worin 5 Zoll vom Boden ein durchlöchertes, mit Stroh überlegtes Gerüst angebracht ist, mit Wasser übergossen, der Kübel zugedeckt und ruhig stehen gelassen. Die zwischen dem eingelegten löcherichten Gerüst und dem Boden des Fasses sich ansammelnde Lauge wird nun täglich abgelassen, bis sie zuletzt nur wenig Schärfe mehr zeigt und dann in einem eisernen Kessel so weit verdunstet, bis ein Ey auf ihr schwimmt.

Funke (Br. Archiv. Nr. 13. 14. S. 270) theilt folgende Vorschrift zur Bereitung der Ätzlauge mit: Man löse das kohlensaure Alkali in 2 Th. Wasser, nehme ganz frischen Ätzkalk und bespritze ihn mit der alkalischen Lauge, bis er ganz in Pulver zerfallen ist, und setze nun allmählig die übrige Kalilösung hinzu, wodurch das Ganze ein feuchtes Pulver darstellt, welches

Digitized by Google

fleißig durcheinander geschaufelt werden muß. Dieses Pulver wird in einen Blumentopf oder einen ähnlich geformten Topf von Steingut gebracht, auf dessen Boden ein geflochtener Strohkranz liegt, a; dieser Topf wird nun auf einen andern von Steinzeug gesetzt, worin er etwas hineingeht und oben mit einem Teller bedeckt. Hierauf schüttet man reines Wasser oder noch vorhandene alkalische Lauge auf das Pulver (das Wasser muß aber mehr als die 4fache Menge des kohlens. Kali betragen) in dem Topfe a, worauf dann ganz concentrirte Ätzlauge in den Topf b abtröpfelt. Man gießt so lange Wasser nach, bis alles Ätzkali aufgelöst ist. Beim Abdampfen dieser Lauge ist etwas Kalk zuzusetzen.

Büchner zu Mainz (B. Rep. 14. S. 385) bereitet die Ätzlauge, die man oft in bedeutender Menge zu Präcipitationen nöthig hat, um das bei der gewöhnlichen Darstellung derselben unvermeidliche Spritzen und Besudeln benachbarter Gegenstände zu umgehen, welches das wiederholte Einbringen und Ausnehmen des Ätzkalikalkbreies in und aus dem Spitzbeutel verursacht, auf nachstehende Art: 1 Th. gute Pottasche wird in einem steinernen Topf 48 Stunden lang bei öfterem Umrühren mit gleichen Theilen Wasser in Verbindung gesetzt, dann über Nacht ruhig stehen gelassen, hierauf die helle Flüssigkeit von dem Rückstande abgegossen und auf denselben nochmals an Wasser das halbe Gewicht der angewandten Pottasche gegossen, während 24 Stunden öfters umgerührt und nachher über Nacht stehen gelassen, hierauf die helle Flüssigkeit ab und zu der ersten gegossen. Das noch in dem Rückstande befindliche Kali kann zu einer andern Anwendung auf zweckmäßige Art ausgezogen werden. Die Laugen werden noch mit Wasser, das 4½ (besser 6—10) Th. der angewandten Pottasche ausmacht, verdünnt und dann auf die gewöhnliche Weise mit Kalk ätzend gemacht. Ein dann noch fortgesetztes halbstündiges Kochen ist unnöthig; denn eine Ätzlauge, die noch etwas Kohlensäure enthält, verliert solche durch längeres Kochen nicht, wohl aber bei Zusatz von etwas frischem Kalk. Man bringt jetzt den ganzen Inhalt des Kessels in einen steinernen Krug oder gut bedeckbaren Topf, in welchen man zuvor etwas kaltes Wasser, um das Zerspringen zu verhüten, gegossen hat, und läßt Alles 24—36 Stunden, gegen Luftzutritt geschützt, ruhig stehen. Die helle Lauge wird dann in ein gut zu verschließendes Glas gegossen, auf den Rückstand nochmals 3 Th. der angewandten Pottasche Wasser gegossen, damit durcheinander gerührt und nach 24 Stunden die helle Flüssigkeit abgelassen, welche Arbeit noch so oft, als es des Ätzkaligehalts wegen der Mühe werth erscheint, wiederholt werden kann. Sämmtliche, auf diese Art erhaltenen klaren Abgüsse sind zum gemeinschaftlichen völligen Abklären in ein Gefäß zu bringen, worauf die Lauge dann weiter mit Zusatz von etwas gebranntem Kalk verdampft oder auch ohne vorherige Concentration beliebig verwendet werden kann.

Zum chemischen Gebrauch wird die Ätzlauge aus Weinsteinkali und carrarischem Marmor, der zum lebendigen Kalk gebrannt ist, dargestellt, da in der officinellen Ätzlauge immer einige kleine Antheile aus der Pottasche

Digitized by Google

hineingeführte schwefel- oder salzsaure Salze angetroffen werden. Ein Kiesel- und Thonerde-Gehalt findet indessen nur selten oder doch nur in unbedeutender Menge statt, wenn man bei Bereitung der Lauge nur Sorge trägt, überschüssigen Kalk zu nehmen, da nach Döbereiners Versuchen der Kalk mit der Kiesel- und Thonerde im Wasser unauflösliche Verbindungen eingeht und diese Erden also aus der Kalilauge abgeschieden werden. Aus dem Weinstein läßt sich das Ätzkali abscheiden, wenn man diesen zuerst mit Kali sättigt und dann zu der erhaltenen Salzauflösung auf 1 Theil des angewandten Weinsteins 8 Theile gepulverten Ätzkalk zusetzt.

Das ätzende Kali im trocknen Zustande wird erhalten, wenn man die klare Ätzlauge in einem blanken eisernen Kessel bei einem raschen Feuer so weit abdampft, bis ein herausgenommener und auf kaltes Metall gebrachter Tropfen zur festen Masse erstarrt. Die fließende Masse wird dann auf ein reines Blech ausgegossen, nach dem Erstarren in kleine Stücke zerschlagen und in wohlverschlossenen Gläsern als Kali causticum aufbewahrt. Soll aber dieses ätzende Kali als Ätzkali angewendet werden, so muß man ihm noch mehr von seinem Wasser entziehen; dieses geschieht aber, indem man es in einem eisernen oder silbernen Tiegel schmilzt, so lange, bis es ruhig wie Öl fließt, und dann die glühende geschmolzene Masse in eine schickliche Form (Form zum Ätzstein), welche vorher mit etwas Öl oder Fett ausgestrichen worden, ausgießt. In dieser erhält das Ätzkali die Gestalt länglicher Cylinder, die man nach dem Erkalten herausnimmt und als geschmolzenes ätzendes Kali oder Ätzstein (Lapis causticus) aufhebt. Das in eisernen Gefäßen geschmolzene Kali ist gewöhnlich eisenhaltig, indem das Eisen desoxydirend auf das Kali wirkt und einen Theil desselben in Kaliumoxydul verwandelt, welches das Eisen auflöst und eine Verbindung bildet, wodurch die Masse grünlich gefärbt wird. Wagner (über das Kalium, Wien, 1825) schlägt vor, diese beiden Oxydule in der schmelzenden Masse durch Zusatz von ungefähr $\frac{1}{100}$ des Gewichts des angewandten kohlensauren Kalis Salpeter zu zersetzen, indem man das Schmelzen so lange fortsetzt, bis das Salz ruhig fließt, und es dann ausgießt. Beim Schmelzen in einem gewöhnlichen Tiegel nimmt es Kiesel- und Thonerde auf, die sich, wie schon oben erwähnt worden ist, bei Zusatz von Salmiak aus der Auflösung des so verunreinigten Kalis niederschlagen, deren Gegenwart sich aber auch dadurch nachweisen läßt, daß die mit Salzsäure übersättigte Ätzlauge, zur Trockne abgeraucht und wieder aufgelöst, die Kieselerde als eine pulverige, rauh anzufühlende Substanz zurückläßt, die Thonerde aber aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch überschüssig zugesetztes Ammoniak als eine flockige, sehr aufgequollene, weiße Substanz niederschlagen wird. Ist das vom Ätzkali aufgenommene Eisenoxydul nicht durch Schmelzen mit Salpeter entfernt worden, so besitzt der durch Ammoniak entstandene Niederschlag eine bräunliche Farbe, indem das Eisenoxyd zugleich mit der Alaunerde niederfällt. Wird etwas von diesem Niederschlag mit wenig kohlens. Natrum gemengt, auf ein Platinblech gebracht und der Flamme des Löthrohrs ausgesetzt, so ist, wenn die geschmolzene Masse eine grüne

Digitized by Google

Farbe zeigt, auch etwas Manganoxyd vorhanden. Enthält es Kalk, so wird dieser durch kohlensaures Kali als kohlensaurer, durch sauerkleesaures Ammoniak als sauerkleesaurer Kalk gefällt. Eine zu große Beimengung von kohlens. Kali wird an dem Niederschlag erkannt, welchen Kalkwasser hervorbringt, und sollte es mit Schwefelkalium verunreinigt seyn, so entbindet sich beim Übergießen desselben mit einer Säure Schwefelwasserstoffgas. Schwefelsaures Kali und Chlor-Kalium bleiben zurück, wenn das Ätzkali mit Essigsäure gesättigt, die Auflösung abgedampft und aus der trocknen Masse das essigsaure Kali mit Alkohol ausgezogen wird. Selbst aber das in einem silbernen Tiegel lange im Fluß erhaltene Kali greift das Silber an und nimmt etwas Silberoxyd auf. Das trockne Kali ist das Hydrat des Kaliumoxyds und enthält selbst im geschmolzenen Zustande noch 17 bis 18 PC. Wasser, das sich nur beim Glühen des Kalis mit Borarsäure abscheiden läßt. Im reinen geschmolzenen Zustande besitzt es eine weißgraue Farbe, die aber bei dem gewöhnlichen Ätzkali grün oder braun ist, theils von extractiven Theilen, theils auch von Mangan- oder Eisenoxyd herrührend. Auch können die verschiedenen Farbennüancen davon herrühren, daß es, längere Zeit im Fluß erhalten, sich aus der Atmosphäre höher oxydirt und etwas Wasser hat fahren lassen. Vollkommen reines Kalihydrat ist eine chemische Seltenheit und zum medizinischen Gebrauch auch nicht nothwendig; doch darf es mit den vorgenannten Substanzen auch nicht in zu großer Menge verunreinigt seyn. Das Kalihydrat kann aber noch einen Antheil Wasser als Krystallisationswasser aufnehmen; denn es wird krystallisirt erhalten, wenn die Auflösung desselben bis zu einem sp. G. von 1,60 verdunstet und dann der Kälte ausgesetzt wird. Man findet jetzt das Kali in großen dünnen eisklaren Krystallen angeschossen, gewöhnlich mit kleinen Krystallen untermengt, die aus kohlensaurem Kali bestehen, da während des Abdampfens etwas Kohlensäure aus der Luft hinzugetreten ist. Walter (Journ. de Pharm. Juin. 1836. S. 297) übergoß 3—4 Pfund geschmolzenes Ätzkali mit wenig Wasser, ließ die Erhitzung vorübergehen, setzte dann so viel heißes Wasser zu, als gerade nöthig war, um Alles zu lösen, ließ 12 Stunden stehen und decantirte dann die Flüssigkeit; der Boden war mit vielen schönen und durchsichtigen Krystallen bedeckt. Um diese aufzubewahren, muß man sie in einem Glastrichter abtropfen lassen, in ein Glas mit eingeriebenem Stöpsel und ins Kühle bringen. Im Vacuo neben Schwefelsäure effloresciren die Krystalle und werden matt. In Wasser lösen sich die Krystalle unter merklicher Kälteentwicklung, dagegen in concentrirten Mineralsäuren unter Wärmeentwicklung, welche bei Schwefelsäure so heftig ist, daß die Masse umhergeschleudert wird. In Weinsteinsäure löst sich das krystallisirte Kalihydrat ohne Wärmeentwicklung. In Ätzammoniak lösen sich die Krystalle langsam. Dabei steigen von den Krystallen aus Bläschen von Ammoniakgas in die Höhe, welche aber, ehe sie die Oberfläche der Flüssigkeit erreicht haben, wieder verschwinden. Das krystallisirte Kalihydrat enthält 48,9 PC. Wasser. Ein zum chemischen Gebrauch möglichst reines Kali kann auch dadurch erhalten werden, daß man die concentrirte Ka-

Digitized by Google

lilauge mit Alkohol schüttelt, der nach einigen Tagen Ruhe abgegossen und von dem aufgenommenen Kali bis auf ¼ abdestillirt wird. Die zurückbleibende Kalilösung ist hierauf in einer silbernen oder Platinschale schnell abzudampfen, zu schmelzen und nach Entfernung der sich abscheidenden harzigen Materie (welche von zersetztem Alkohol herrührt) auszugießen. Es gesteht das Kali zu einer festen weißen Substanz, welche aber etwas Essigsäure und Kohlensäure enthält. Das im Handel vorkommende Kalihydrat ist oft absichtlich mit andern Substanzen vermengt. Anthon (B. Rep. n. R. 4. S. 79) beschreibt einen mit Salpeter verfälschten Ätzstein, der eine blendend weiße Farbe besaß und erst nach 12 Stunden Feuchtigkeit aus der Luft anzog, aber niemals ganz zerfloß. Herberger (ebendas. 5. B. S. 208) fand ein schön weißes Kalihydrat und einen Ätzstein zwar von allen metallischen Beimengungen frei; sie zerflossen auch an der Luft, wie jedes andere Ätzkali, jedoch mit Hinterlassung eines verhältnißmäßig nicht zu großen Salz-Rückstands, enthielten aber doch in 100 Theilen 18 PC. fremde Beimischungen.

Das Kali hat ein sp. G. von 1,706, ist hart und spröde, geruchlos, erhält aber, durch organische Substanzen verunreinigt, einen starken urinösen, unangenehmen Geruch, welchen die gewöhnliche Ätzlauge ausstößt. Sein Geschmack ist brennend ätzend; kommt es mit der Haut, dem Zellgewebe, der Muskelfaser u. s. w. in Berührung, so werden diese augenblicklich zerstört; daher hat man es ätzendes oder kaustisches Kali genannt. Mit den Fetten verbindet es sich zur Seife. Es löst ferner Schwefel, Thonerde, Beryllerde, Kieselerde, mehrere Metalloxyde und andere Substanzen, theils auf nassem, theils auf trocknem Wege auf. In schwacher Rothglühhitze kommt es in Fluß; beim stärkeren Erhitzen schwillt es auf und verflüchtigt sich langsam in weißen scharfen Dämpfen. Von Säuren wird es ohne Aufbrausen aufgelöst. Aus der Luft zieht es schnell Feuchtigkeit und Kohlensäure an; bei gewöhnlicher Temperatur erfordert es die Hälfte Wasser zur Auflösung; die Auflösung ist durchsichtig, sehr dick und hat die Consistenz eines Öls. Ist es aber mit fremden, unzerfließlichen Salzen verunreinigt, so bleiben diese in dem zerflossenen Ätzkali als eine salzige bröckliche Masse liegen. Das geglühte Kali erhitzt sich in Berührung mit wenig Wasser sehr stark, weil es noch einen Antheil Wasser bildet. Das krystallisirte Kali zerfließt, mit dem vierten Theil Schnee oder Eis gemengt, unter Erzeugung einer großen Kälte. Auch in Alkohol ist das Kalihydrat zu einer braunen Flüssigkeit (s. unten Tinctur. kalina) löslich, aus welcher ein Theil unter übrigens gleichen Umständen leichter krystallisirt. Mit den Metallen im metallischen Zustande geht das Kali keine chemische Verbindung ein; es oxydirt jedoch im flüssigen Zustande als Ätzlauge mehrere derselben, welche eine starke Verwandtschaft zu dem Sauerstoff haben, vorzüglich bei Mitwirkung der Wärme. Daß es mehrere Erden und Metalloxyde auflöst, ist schon vorhin erwähnt worden. Mit dem Phosphor vereinigt es sich nicht als Kali; aber, zu Metall reduzirt, geht es mit demselben eine Verbindung ein. (S. Phosphor.)

Digitized by Google

Das Kali äußert die alkalische Reaction im höchsten Grade, verändert und zerstört die meisten organischen Pigmente, färbt aber im verdünnten Zustande die blauen Pigmente grün. Es gehört nebst dem Natrum und Lithion zu den feuerbeständigen Alkalien im Gegensatz zu dem Ammoniak, welches das flüchtige Alkali genannt wird. Die Feuerbeständigkeit der Alkalien ist jedoch ebenfalls nur relativ, da sie sich im starken Feuer verflüchtigen lassen. Den Hauptcharakter der Alkalien, die Säuren zu neutralisiren, besitzt es im höchsten Grade, hat auch zu den meisten derselben die stärkste Verwandtschaft und entzieht sie daher den meisten Oxyden der übrigen Metalle. Die officinellen Kalisalze sind ungefärbt, wenn die Säure nicht gefärbt ist, alle sind in Wasser, zum Theil auch in Alkohol löslich, an der Luft entweder beständig oder zerfließlich, feuerbeständig, wenn nicht die mit dem Kali verbundene Säure sehr geringe Affinität hat, oder sehr zersetzbar ist. Sie krystallisiren nicht selten, ohne Krystallwasser aufzunehmen. Von einigen Säuren nimmt das Kali gerne 2 M. Gew. auf und bildet saure Salze, die zuweilen schwerer (Weinstein), zuweilen leichter auflöslich (saures schwefelsaures Kali) sind, als das neutrale Salz. Die sauren Kalisalze verbinden sich nicht selten mit einer andern Base zu Doppelsalzen (Brechweinstein, Seignettesalz). Die nicht zu verdünnten Lösungen der Kalisalze geben mit Weinsteinsäure und Traubensäure einen weißen, klein krystallinischen Niederschlag (Weinstein), mit schwefelsaurer Alaunerdelösung einen weißen (Alaun), mit Platinchloridlösung einen gelben Niederschlag. Mit andern Salzauflösungen entstehen bloß in dem Fall Niederschläge, wenn die Säure des Kalisalzes mit der Base des hinzugesetzten Salzes, oder das Kali mit der Säure des andern Salzes eine schwer- oder unauflösliche Verbindung eingeht. Mit der Kieselerde bildet es auf trocknem Wege das Glas und mit Nickeloxyd färbt es sich vor dem Löthrohr blau.

Die Ätzkraft der Alkalien und alkalischen Erden auf das Zellgewebe und die thierische Faser sieht man jetzt so ziemlich allgemein als eine ihnen eigne Kraft an und erklärt den Prozeß, wodurch die Alkalien ätzend werden, dadurch, daß sie einzig durch den Verlust an Kohlensäure ohne Beitritt irgend eines andern Stoffs diese Eigenschaft erlangen. Der gebrannte Kalk verbindet sich beim Löschen mit Wasser mit demselben chemisch zu Hydrat, wobei das Wasser, in feste Gestalt zu Eis übergehend, den Wärmestoff, der ihm die flüssige Form gab, plötzlich fahren läßt, daher die heftige Erhitzung, welche dabei statt findet. Meyer (chem. Vers. zur nähern Kenntniß des ungelöschten Kalks, Hanover, 1764) glaubte, daß sich der Kalk beim Brennen mit einem Feuerwesen saurer Natur (Acid. pingue) verbinde, welches er an die damit behandelten Alkalien abgebe und daß dieses die Ätzbarkeit bedinge. Wiegleb (Handb. d. Chemie II. 271) hielt den gebrannten Kalk für Kalkerde, die ihren Gehalt an Wasser und Kohlensäure im Feuer verloren, dagegen sich aber mit Feuermaterie gesättigt habe und glaubte, daß sie letztere durch Tauschverbindung bei der Behandlung mit Alkalien, indem sich ihnen die Kohlensäure entzieht, an selbige abgebe. Hahnemann (Apothekerler. II.

Digitized by Google

1 Ab. 236) leitet die Ätzbarkeit von einem eigenartigen, in der Chemie noch unbekannten Stoffe her, denn er Ätzstoff nennt. Später hat er folgende Vorschrift gegeben, den Ätzstoff, das Causticum in Wasser gelöst darzustellen: Man nehme ein Stück gut gebrannten Kalk, etwa 2 Pfund, tauche dieses Stück in ein Gefäß voll dest. Wasser eine Minute lang, lege es dann auf einen trocknen Napf, wo es bald unter Entwicklung vieler Hitze und dem eignen Geruch, Kalkdunst genannt, in Pulver zerfällt. Von diesem feinen Pulver nehme man 2 Unzen, mische damit in einer erwärmten porcellanenen Reibschale eine Auflösung von 2 Unzen bis zum Glühen erhitztem und geschmolzenem, dann wieder erkühltem, gepulvertem, doppeltschwefelsaurem Kali in 2 Unzen siedendheißem Wasser, trage dieses dickliche Magma in einen kleinen gläsernen Kolben, klebe mit nasser Blase den Helm auf und an die Röhre des letztern die halb in Wasser liegende Vorlage und destillire bei gehörig starker Hitze alle Flüssigkeit bis zur Trockenheit ab. Dieses etwas über 1¼ Unzen betragende Destillat von Wasserhelle soll nun in concentrirter Gestalt jene erwähnte Substanz, das Causticum enthalten, das aber nicht concret darzustellen ist. Nach Hahnemann soll es sehr stark, wie Ätzlauge oder wie im Löschen mit Wasser begriffener, gebrannter Kalk riechen, erst bei 4 Grad unter 0 R. zu frieren anfangen, auf der Zunge schrumpfend schmecken und ungemein im Halse brennen; weder von salzsaurem Baryt, noch sauerkleesaurem Ammoniak oder einem andern Reagens getrübt werden oder sonst eine Veränderung erleiden. Es soll ferner die Fäulniß hineingelegter thierischer Substanzen sehr befördern und ungemeine Befindungsveränderung im menschlichen Körper hervorbringen (s. Hahn. über chronische Krankheiten.) Wird eine Auflösung des Ätzkali in Alkohol mit Essigsäure gesättigt, bis sie das Lakmus zu röthen anfängt, so geht nach Hahnemann das Causticum (Ätzstoff) an die Flüssigkeit über, worin das Kali aufgelöst war. Buchner (Repert. 7 B. S. 74) stellte das homöopathische Causticum mit möglichster Sorgfalt und Genauigkeit dar und beschreibt es als eine wasserhelle farblose Flüssigkeit von einem laugenhaften Geruche und Geschmacke, welcher letztere aber keineswegs ätzend oder ungemein brennend sey, sondern es bewirke auf der Zunge nur einen schwachlaugenhaften schrumpfenden Geschmack und, nach dem Verschlucken, im Schlunde einige Stunden lang ein kratzendes Gefühl. Das allgemeine Wohlbefinden werde übrigens nicht gestört und von den vielen Symptomen, welche Hahnemann in seiner Arzneimittellehre angibt, wollte sich nichts kund geben. Die chemische Prüfung zeigte, daß der laugenhafte Geruch und Geschmack dieses Präparats von einem geringen Gehalt an Ammoniak herrührte, wodurch sich auch die septische Kraft, die es besitzt, leicht einsehen läßt, daß es aber keine Spur von Kalk, Kali, Schwefelsäure oder einer andern Substanz enthält. Eine noch abentheuerlichere Ansicht über den Ätzstoff hat ein Ungenannter im Allgemeinen Anzeiger der Deutschen Nr. 292 1833 aufgestellt. Nach dieser soll gebrannter kaustischer Kalk in einem gewaschenen, über Quecksilber abgesperrten Sauerstoffgas gar bald wieder milde werden unter Verschwinden des letzteren, welches

Digitized by Google

ſich mit dem Causticum des gebrannten Kalks verbinde und die in der ungebrannten Kalkerde befindliche Säure (Kohlenſäure), von ihm Kreideſäure genannt, erzeuge. Winterl (Schuſters Syſtem der dualiſtiſchen Chemie 1. B. S. 349) hält den Ätzſtoff für einen beſonders modifizirten Sauerſtoff, annehmend, daß das ätzende Kali verſchiedener Begeiſtungsgrade fähig ſey. Seine Angaben über die verſchiedenen Zuſtände, in welchen das Kali, ſo wie die übrigen Baſen erſcheinen können, die vieles Unrichtige, oft nur Halbwahre, mitunter jedoch auch manches Beachtungswerthe enthalten, finden ſich in der eben angeführten Schrift von Dr. Schuſter recht ſorgfältig und zweckmäßig zuſammengeſtellt. Auch Meyer in Würzburg (B. Rep. 1. R. II. B. S. 117) hat einige Verſuche Winterl's wiederholt und beſtätigende Reſultate erhalten (ſ. jedoch dagegen Raab's Kritik 12. B. S. 289) Schon Black (Vorleſ. B. II. S. 330) machte die Beobachtung, daß Ätzlauge, welche in wohl verſtopften, vor dem Zutritt der Luft gehörig geſicherten Gefäßen einige Zeit aufbewahrt wird, ihre Schärfe verliert und eine Verminderung ihrer alkaliſchen Eigenſchaften erfährt (vielleicht durch Aufnahme von Kieſelerde aus dem Glas?). So ſoll auch eine Miſchung aus Ätzkali, Baryt und Waſſer ganz mild und doch ſäurefrei ſeyn (?) und, der Deſtillation unterworfen, ein kali- und ammoniakhaltiges Deſtillat liefern, wobei die Retorte bedeutend angegriffen werde. Merkwürdig bleibt es aber, daß die Beryllerde der Ätzlauge ihre Ätzbarkeit faſt ganz entzieht.

Die metalliſche Grundlage des Kali, das Kalium, Potaſſium (Kalium) wurde zuerſt von Davy im Jahr 1807 auf galvaniſchem Wege dargeſtellt, als er ein Stückchen geſchmolzenes und mit Waſſer ſchwach befeuchtetes Kalihydrat zwiſchen 2 Platten aus Platin brachte, welche mit den äußerſten Enden eines Volta'ſchen Apparats aus 200 Doppelplatten in Verbindung ſtanden. Das Kali kommt ſehr bald in Fluß; an der poſitiven Fläche ſondert ſich Sauerſtoff ab, und an der negativen zeigen ſich kleine metalliſche Kügelchen, welche Kalium ſind, die ſich mitunter entzünden und verbrennen, und daher, ehe ſie verbrennen, hinweggenommen und unter Steinöl gebracht werden müſſen. Leichter und in größerer Menge wird es auch mit ganz gewöhnlichen elektriſchen Säulen erhalten, wenn man Queckſilber als negativen Leiter anwendet und daſſelbe mit einer ſehr concentrirten Lauge von Ätzkali übergießt, worin ſich einige Stücke ungelöſtes Kali befinden. In dem Queckſilber, welches allmählig ſchwerflüſſiger wird, entſtehen kleine Metallkryſtalle, welche ein Amalgam von Queckſilber mit Kalium ſind. Auch ohne Electricität läßt ſich Kalium auf pyrochemiſchem Wege darſtellen, indem man Eiſenſpäne in einem gekrümmten Flintenlaufe bis zum Weißglühen erhitzt, und friſch geglühtes Kalihydrat hinzutreten läßt, unter ſorgfältiger Abhaltung der atmoſphäriſchen Luft, wo ſich das Kalium an einer kühlen Stelle der Röhre anſammelt oder durch dicke, kalte, immer erneuerte Eiſenſtangen aufgefangen werden kann, die man dann unter Steinöl abſchabt. Das Eiſen wirkt in der Weißglühhitze zerlegend auf das Kali ein, ſich mit deſſen Sauerſtoff zu Oxyd verbindend, und das Kalium entweicht als flüchtige Subſtanz. Zu-

Digitized by Google

gleich bildet sich aber auch eine feuerbeständige Verbindung von Kali mit Eisenoxydul, wozu auch der Sauerstoff des Hydratwassers verwendet wird. Enthält das Kali außer seinem Hydratw. noch W. in Verbindung, so wird alles Eisen durch das Wasser oxydirt und es entsteht dann gar kein Kalium. Deshalb ist es nothwendig, das Kalihydrat durch vorheriges Schmelzen möglichst von allem anhängenden Wasser zu befreien. Am zweckmäßigsten wird es nach Brunner's Methode durch Calcination von kohlens. Kali mit Kohle in der Weißglühhitze gewonnen. Man vermengt zu diesem Zweck verkohlten Weinstein mit ⅛ feinem Kohlenpulver und bringt dieses Gemenge in eine Retorte von Stabeisen, deren Hals in eine zum Theil mit Steinöl gefüllte und bedeckte Vorlage von Kupfer geleitet ist, in dem nach und nach verstärkten Feuer eines gut ziehenden Windofens zum Weißglühen. Die Vorlage muß durch fortwährendes Zuleiten von kaltem Wasser kühl erhalten werden; die Operation ist zu Ende, wenn die Gasentwickung bei verstärktem Feuer aufhört. Das Kohlenpulver wirkt hiebei sowohl auf die Kohlensäure, als auch auf das Kali desoxydirend ein. Das Kalium, welches als grünfarbiger Dampf in die Vorlage geht, verdichtet sich daselbst zu einer metallischen Masse, und zugleich erscheinen neben sich entbindendem Kohlenoxydgas in der Vorlage noch andere Substanzen, nehmlich eine schwarze pyrophorische Masse, welche viel Kalium enthält (die mit Wasser behandelt krokonsaures Kali, sauerkleesaures Kali liefert), fein vertheilte Kohle, die mechanisch mit herübergerissen wird, und Kali geht gleichfalls über. Die pyrophorische Masse verstopft nicht selten den Retortenhals; auch muß wegen des mitentweichenden Gases an der Vorlage eine Vorrichtung angebracht seyn, die diesem den Ausgang verstattet. Nach Joß (Journ. f. prakt. Chem. 1. S. 147) wird Kalihydrat durch Graphit schon bei Rothglühhitze vollkommen reduzirt. Das gewonnene Kalium ist unter heißem Steinöl zu schmelzen, durch Leinwand zu pressen, zu kleinen Kugeln zu formen und in destillirtem Steinöl aufzubewahren. Gewöhnlich muß aber das Kalium vorher nochmals durch Destillation gereinigt werden. Aus der schwarzen pyrophorischen Masse läßt sich durch Destillation aus einer eisernen Retorte noch ein Antheil Kalium gewinnen. Pleischl (Baumgartners Zeitschrift 11. 307) hat die Bereitung des Kaliums und alle dabei vorkommenden Umstände ausführlich beschrieben. Er verkohlt den Weinstein, vermengt ihn dann in Pulverform mit ⅛ feinem Kohlenpulver, macht daraus mit Wasser eine dicke Masse, formt sie in kleine Kugeln, und legt sie noch feucht in den zur Reduction bestimmten eisernen Cylinder (eiserne Quecksilberflasche), worin sie anfangs bei gelinder, nachher bei Glühhitze getrocknet werden. Die Vorlage wird fortwährend mit kaltem Wasser begossen. Die Reinigung des Kaliums geschieht durch Auspressen in einem leinenen Tuch unter + 63° warmem Steinöl mittelst einer hölzernen Zange und durch Destillation des ausgepreßten Rückstandes aus einer eisernen Retorte. Das Rohr der Retorte darf nicht unmittelbar in das Steinöl reichen, weil letzteres dadurch angezündet werden könnte, sondern ist vermittelst eines Korks in einen weiteren Glascylinder eingesetzt, dessen Mündung in das

Digitized by Google

Steinöl taucht (s. auch über Darstell. des Kaliums in Mitscherlich's Lehrbuch d. Chem. B. 2. S. 9). Auf die Gefahren, denen man bei Darstellung des Kaliums ausgesetzt ist, hat Pleischl (Centr. Bl. 1835. S. 273) besonders aufmerksam gemacht und die Vorsichtsmaßregeln angegeben, dieselben zu beseitigen. Übrigens muß man es sich bei dieser Arbeit zum Gesetze machen, sogleich alles Kalium unter Steinöl zu bringen, alle Gefäße mit der nöthigen Vorsicht auszuwaschen, alle gebrauchten Tücher ꝛc. in Wasser einzuweichen und auch die verwendeten Bogen von Löschpapier, weil an allen diesen Dingen kleine Stückchen Kalium hängen bleiben, sich später entzünden und diese Entzündung weiter verbreiten können. Das Wasser, welches zum Abwaschen diente, giebt beim Verdampfen krokonsaures Kali.

Das Kalium ist dem Ansehen nach dem Quecksilber nicht unähnlich, seine Farbe gleicht der des Silbers, wenn dieses frisch aufgeschnitten wurde; es ist vollkommen undurchsichtig, leicht an der Luft anlaufend und muß, wenn es sich nicht verändern soll, unter Steinöl aufbewahrt werden. Bei gewöhnlicher Temperatur besitzt es Wachsconsistenz; in der Kälte erscheint es hart und brüchig. Pleischl hat gezeigt, daß, wenn man die frisch geschnittene metallische Fläche einer größeren Kaliumkugel während des Anlaufens beobachtet, man sieht, wie sich, nachdem die Farbe in Bleigrau übergegangen ist, ein Moirée von verwebten Krystallzeichnungen bildet, deren Winkel alle rechte sind. Auch beobachtete er auf einem Stück destillirten Kaliums mit dem Microscop deutliche kleine Würfel. Bei 44 R. schmilzt es vollkommen, so daß mehrere einzelne Kugeln sich zu einer größern vereinigen. In der Rothglühhitze fängt es an zu kochen, sich als ein grüner Dampf verflüchtigend, welcher sich an kalten Körpern wieder zu Tropfen condensirt. Das specif. Gew. des Kaliums ist bei + 12 R. 0,865; mithin ist es bedeutend leichter als Wasser. Es leitet, wie die andern Metalle, die Electricität. Zum Sauerstoff hat es von allen bekannten Körpern die größte Verwandtschaft, verbindet sich mit demselben schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr begierig und zersetzt fast alle oxydhaltigen Körper bei mäßiger Wärme. An der atmosphärischen Luft geschieht die Vereinigung des Kaliums mit dem Sauerstoff anfangs sehr schnell, zuweilen mit Selbstentzündung, später langsamer und ohne merkliche Wärmeentwicklung. Übrigens oxydirt es sich nach Bonsdorf (Pogg. Ann. XXXII. S. 573) ebenso wenig, als irgend ein anderes Metall in vollkommen trockner Luft. Erhitzt man es an der Luft, so entzündet es sich, mit rothem Lichte brennend und Dämpfe ausstoßend, welche alkalisch reagiren. In Berührung mit Sauerstoffgas geschieht das Verbrennen mit glänzendem Lichte. Auf Wasser geworfen, wirkt es mit großer Heftigkeit auf dasselbe, schwimmt wegen seiner Leichtigkeit darauf, entzündet sich, als rothe Feuerkugel herumfahrend, mit einem schönen Lichte, welches weiß mit Roth und Violett gemischt ist und hinterläßt beim Verlöschen der Flamme eine klare Kugel (geschmolzenes Kali), welche mit prasselndem Geräusch verschwindet, indem die bei seiner Verbindung mit dem Wasser entwickelte Hitze eine kleine Explosion bewirkt. Das Kalium wird hiebei auf Ko-

Digitized by Google

sten des Wassers oxydirt, und da dieß mit starker Temperaturerhöhung geschieht, so verbrennt das entstehende Wasserstoffgas sogleich wieder mit dem Sauerstoff der Luft, daher die bei dieser Verbrennung entstehende Flamme nur allein dem Wasserstoff zuzuschreiben ist. Dieselben Erscheinungen finden statt, wenn Kalium mit Eis in Berührung kommt. Das Wasser, in welchem das Kalium brannte, ist alkalisch geworden und hinterläßt beim Verdampfen Kalihydrat. Auf befeuchtetem Rhabarber- oder Kurkumäpapier herumfahrende Kugeln von Kalium bezeichnen ihren Weg durch einen braunen Strich, der von der Reaction des gebildeten Kalis herrührt. Alle Sauerstoffsäuren, Oxyde und Oxydsalze werden durch Kalium, und zwar meistens unter Feuererscheinung, desoxydirt oder gänzlich reduzirt. Im Chlor entzündet es sich von selbst und brennt mit sehr lebhaftem Glanze. Es wirkt auch auf alle flüssige Körper, welche Wasser oder Sauerstoff enthalten und die allgemeinen Eigenschaften des Kaliums lassen sich mit dem allgemeinen Auflösungsmittel, dem Alkahest, von welchem die Alchemisten so viel sprechen, recht füglich vergleichen.

Das Kalium verbindet sich mit dem Sauerstoff in 3 Verhältnissen, zu Suboxyd, Oxyd und Hyperoxyd. Das Kaliumsuboxyd wird gebildet, wenn Kalium mit nicht hinreichendem Zufluß von Sauerstoff verbrennt, oder wenn man ein Gemeng von Kalium und Kali erhitzt. Es ist grauroth, so lange es noch warm ist; nach dem Abkühlen erhält es eine graue oder bläulichgraue Farbe, ist sehr schmelzbar, brennt, in der Luft erhitzt, oft schon bei 20° zu Hyperoxyd, zersetzt das Wasser, ohne sich dabei zu entzünden und verwandelt sich dadurch, so wie, wenn es der Luft ausgesetzt wird, in Oxyd (Kali).

Die zweite Oxydationsstufe des Kaliums oder das Kaliumoxyd ist das reine wasserleere Kali, welches man erhält, wenn man 1 M. G. Kalium mit 1 M. G. Wasser zusammenbringt, wo der Sauerstoff des Wassers gerade hinreichend ist, das Metall in Kali zu verwandeln. Es bildet sich auch durch Verbrennung von Kalium in einer solchen Menge trocknem Sauerstoffgas, als zur Bildung des Oxyds erforderlich ist. Zu wenig oder zu viel Sauerstoffgas veranlaßt die Entstehung von Suboxyd oder von Hyperoxyd. Das wasserleere Kali ist fest, spröde, geruchlos, von grauer Farbe, härter und, wie es scheint, auch schwerer als Kalihydrat. Sein Geschmack ist gleich dem Hydrat sehr ätzend; es ist schwer schmelzbar und verdampft nur erst in sehr hoher Temperatur. Zum Wasser hat es sehr starke Anziehung; es verdichtet die Feuchtigkeit der Luft und zerfließt; es erhitzt sich mit tropfbarem Wasser sehr stark und stellt damit nach den verschiedenen quantitativen Verhältnissen desselben das Kalihydrat, das krystallisirte und das wässerige Kali dar. Das Kaliumoxyd besteht aus gleichen Atomen Kalium und Sauerstoff.

Das Kaliumhyperoxyd wird erhalten, wenn Kalium schnell in Sauerstoffgas auf einer Unterlage von mit geschmolzenem Chlorkalium überzogenem Silberblech verbrannt wird. Es entsteht auch durch mäßiges Glühen des

Digitized by Google

Kalihydrats in Berührung mit der atmosphärischen Luft und beim Verbrennen des Kaliumsuboxyds in überschüssigem Sauerstoffgas. Es ist pomeranzengelb, schmilzt beim Glühen und erhält in der Abkühlung eine schuppige, krystallinische Textur. In der Weißglühhitze zersetzt es sich in Kali und Sauerstoffgas. Mit Wasser in Berührung gebracht, braust es auf, läßt Sauerstoffgas fahren und löst sich als Kali im W. auf. Wird es geschmolzen mit brennbaren Körpern in Berührung gesetzt, so brennen sie mit großer Lebhaftigkeit und selbst Platin wird durch dasselbe oxydirt. Erhitzt man es in kohlensaurem Gas, so wird Sauerstoffgas ausgetrieben; es selbst wird in nicht völlig mit Kohlensäure gesättigtes Kali verwandelt. Es besteht aus **1** At. Kalium und **3** At. Sauerstoff.

Kalium soll sich, in reinem Wasserstoffgas nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, in ein graues Pulver, Wasserstoffkalium, verwandeln, dessen Existenz jedoch noch sehr problematisch erscheint.

Wird das bei der Bereitung des Kaliums nach Brunner's Methode durch Glühen des verbrannten Weinsteins mit Kohle miterzeugte Kohlenstoffkalium (s. oben) in Wasser aufgelöst, so erzeugt sich Krokonsäure, Sauerkleesäure, Kohlensäure, eine braune Substanz und Kali. Die Flüssigkeit hat eine pomeranzengelbe Farbe angenommen, welche an der Luft allmählig blasser wird, indem sich krokonsaures Kali in gelben Nadeln absetzt, während das sauerkleesaure Kali, welches erst später krystallisirt, das kohlensaure Kali und die braune Materie aufgelöst bleiben. Die Krokonsäure scheint bloß aus Kohlenstoff und Sauerstoff zu bestehen, sie kann in Krystallen dargestellt werden und läßt bei der Zersetzung Kohle zurück. Die krokonsauren Salze sind gewöhnlich gelb gefärbt.

Liebig (Pogg. Ann. XXXIII) fand, daß sich diese Kohlenstoffverbindung auch darstellen läßt, wenn man reines und trockues Kohlenoxydgas über schmelzendes Kalium leitet. Die Vereinigung beider findet unter Feuererscheinung statt, und die gebildete Substanz kann leicht vom Glase des Apparats, worin der Versuch geschah, abgelöst werden. Noch warm in die Luft gebracht, entzündet sie sich mit Explosion; ohne Luftzutritt unter Wasser gebracht, löst sie sich mit Hinterlassung von schwarzen Flocken und eines, wie es scheint, stark kohlenhaltigen Wasserstoffgases auf, das mit leuchtender Flamme brennt. Die Lösung ist zuerst rothgelb, wird aber beim Abdampfen gelb und setzt krokonsaures und sauerkleesaures Kali ab, gerade so, wie es mit der bei der Kaliumbereitung gebildeten Masse der Fall ist. Davy erhielt durch Glühen einer Mengung von calcinirtem Weinstein mit $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{15}$ Kohle in einer eisernen Flasche eine dunkelgraue, schneidbare, aber dem Eisen sehr zäh anhängende Masse von einer gewissen Neigung zur körnigen Textur. In Wasser gebracht, zersetzte sich diese Substanz schnell, kohlige Materie abscheidend und reichlich Gas entwickelnd, wobei zuweilen oberflächliche Entflammungen statt fanden. Das Gas bestand aus Wasserstoffgas und dem oben (s. Hydrogenium) erwähnten neuen Kohlenwasserstoff zu fast gleichen Raumtheilen. Diese Substanz scheint demnach ein Gemenge von Kalium und Kohlenstoff-

Digitized by Google

kalium gewesen zu seyn. — In einem andern Versuch wurde kein Kalium, sondern eine kleine Portion einer dunkelschwarzen Substanz, theils in Pulver, theils in gröbern Fragmenten erhalten. Die letzten erschienen unter starker Vergrößerung aus Anhäufungen kleiner vierseitiger Prismen mit abgestumpften Ecken. An der Luft veränderte sich dieser Körper, offenbar ein Kohlenstoffkalium, schnell, indem er Sauerst. und Wasserst. absorbirt, wodurch Ätzkali gebildet und Kohle ausgeschieden wird. Mit Wasser in Berührung gebracht, wird ein Theil Kohle ausgeschieden, der neue Kohlenwasserstoff entweicht und Kali wird aufgelöst. Alkohol und Terpentinöl wirken wenig ein, Säuren sehr stark. Bei Dunkelrothglühhitze in verschlossenen Gefäßen wird die Substanz zum Theil zersetzt, Kalium wird langsam entwickelt und glänzend schwarze Kohle bleibt zurück.

Kalium in einem Strom von trocknem Ammoniakgas zum Schmelzen erhitzt, bedeckt seine metallische Oberfläche mit einer dunkelgrünen Flüssigkeit. Das Kalium scheint sein Volumen beträchtlich zu vermehren; unter einer ziemlich starken gegenseitigen Einwirkung entwickelt sich Wasserstoffgas, seine metallische Oberfläche nimmt immer mehr ab, bis es zuletzt verschwunden ist, und an seine Stelle hat man nun eine klare, kaum gefärbte Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weißen oder grauen, großblättrigen, krystallinischen Salzmasse von Seidenglanz erstarrt. Nach Gay-Lussac und Thenard scheidet das Kalium bei seiner Verbindung mit Ammoniak aus letzterem genau so viel Wasserstoff aus, als sich entwickeln würde, wenn man dieselbe Menge Kalium mit Wasser zusammengebracht hätte. Der neue Körper zerfällt mit Wasser in Kali und in Ammoniak, ohne daß hiebei sonst ein Produkt bemerkt wird. Daraus geht hervor, daß 1 At. Kalium aus dem Ammoniak 2 At. Wasserstoffgas abscheidet und daß die gebildete neue Substanz aus 1 At. Kalium, 2 At. Stickstoff und 4 At. Wasserstoff bestehen muß. Die Verbindung aus 2 At. Stickst. und 4 At. Wasserst. hat man mit dem Namen Amid (s. Nitrogenium) bezeichnet und daher dem vorerwähnten neuen Körper den Namen Kaliumamid ertheilt. Addirt man zu den Bestandtheilen 1 At. Wasser, so erhält man 1 At. Kaliumoxyd (Kali) und 2 At. Ammoniak.

Kalium und Schwefel verbinden sich schon bei geringer Erhöhung der Temperatur mit sehr großer Energie mit einander und mit starker Feuererscheinung. Es gibt nach Berzelius 7 Schwefelungsstufen dieses Metalls, von denen jedoch nur das dreifach Schwefelkalium und die höchste Schwefelungsstufe des Kaliums pharmaceutische Anwendung finden.

Dasjenige Präparat, welches den officinellen Namen Schwefelleber (Hepar sulphuris, Kali sulphuratum, Sulphuretum Potassae) führt, ist das dritte Schwefelkalium und wird erhalten, wenn man nach der Preuß. Pharmac. 1 Theil gereinigten Schwefel mit 2 Theilen kohlensaurem Kali genau vermengt und das Gemenge in einem hinreichend geräumigen und bedeckten Tiegel bei gelindem Feuer so lange fließend erhält, bis die Masse nicht sehr aufbraust, sondern breiartig ruhig fließt und sich in dest. Wasser leicht und ohne Rückstand zu lassen zu einer goldgelben oder braungelben

Digitized by Google

Flüssigkeit auflöst. Die Verbindung beider Substanzen kann beschleunigt, und zugleich das bei allzu lebhafter Kohlensäuregasentwicklung leicht mögliche Übersteigen der schmelzenden Masse verhindert werden, wenn man dieselbe etwas stark erhitzt und mit einem eisernen Spatel umrührt. Zuweilen entzündet sich die schmelzende Masse, in welchem Fall sie sogleich genau mit einem passendem Deckel verschlossen und vom Feuer entfernt werden muß; das weitere Erhitzen ist dann nur bei vermindertem Feuer fortzusetzen. Ist die Masse vollkommen geflossen, so hebt man den Tiegel vom Feuer ab und gießt jene auf ein eisernes Blech oder in einen mit Mandelöl ausgestrichenen, eisernen Mörser und zerstößt das erhaltene Schwefelkalium, wenn es erkaltet ist, zu einem gröblichen Pulver, das man sogleich in gut zu verschließende Gläser einträgt und an einem trocknen Ort aufbewahrt. Beim Zusammenschmelzen des Schwefels mit dem kohlensauren Kali verbindet sich $\frac{1}{10}$ des angewandten Schwefels mit dem Sauerstoff von $\frac{2}{3}$ des angewandten Kali zu Schwefelsäure, welche genau hinreicht, das rückständige $\frac{1}{3}$ des Kali zu sättigen. Daher wird immer, wenn Schwefelleber durch Schmelzen mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde auf trocknem Wege hervorgebracht wird, $\frac{2}{3}$ des angewandten Alkali in Schwefelkalium verwandelt. Diese Verbindung ist im flüssigen Zustande schwarz und undurchsichtig, wird aber nach dem Erkalten leberbraun. Damit alles kohlensaure Kali zersetzt werde, sind auf **100** Theile kohlensaures Kali,, 58 Th. Schwefel erforderlich; sonst bleibt ein Theil von jenem unzeriegt und mischt sich während des Schmelzens vollkommen mit dem Schwefelkalium, so daß sich dieses sowohl mit kohlensaurem, als mit schwefelsaurem Kali zusammenschmelzen läßt. Das nach der Pr. Pharm. in dem angegebenen Verhältniß zusammengeschmolzene Schwefelkalium ist ein solches aus diesen **3** Stoffen bestehendes Gemisch. Das richtigere Verhältniß, bei welchem von dem kohlens. Kali nichts unzersetzt übrig bleibt, ist das von **4** Schwefel auf **7** kohlens. Kali. (Die bair. Pharmac. schreibt **3** Th. Schwefel und **4** Th. kohlens. Kali vor.) Wenn die nach obiger Vorschrift bereitete Hepar, welche unzersetztes kohlens. Kali enthält, bis zum Weißglühen erhitzt wird, so geräth sie wiederum ins Kochen; es entwickelt sich kohlensaures Gas, und indem sich auf Kosten des Schwefels des Schwefelkaliums aus dem Kali Metall herstellt, verbindet sich dasselbe mit dem dritten Schwefelkalium und führt es auf eine niedere (die 2te) Schwefelungsstufe zurück.

Um größere Parthien Schwefelleber, zumal wenn solche zu Bädern bestimmt ist, schnell darzustellen, kann man das Gemenge aus Schwefel und kohlens. Kali über sehr gelindem Kohlenfeuer und unter stetem Umrühren mit einem eisernen Spatel in einem eisernen Topf so lange erhitzen, bis es gleichförmig fließt, und eine herausgenommene Probe sich vollkommen in Wasser auflöst.

Die officinelle Schwefelleber ist eine dunkelbraunrothe oder leberbraune Masse, von muschlich glänzendem Bruch und dichtem Gefüge. Gepulvert ist sie nach Maßgabe angezogener Feuchtigkeit bräunlichgelb, rothgelb oder grünlichgelb; sie ist im trocknen Zustande geruchlos und hat einen scharfen, widerlich bitteren, alkalischen Geschmack. An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an, er-

Digitized by Google

hält eine hellere Farbe und zerfließt zuletzt ganz, wobei sie einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoffgas ausstößt, indem durch die disponirende Verwandtschaft der Kohlensäure zum Kali eine Wasserzersetzung erfolgt. Bei längerer Einwirkung der Luft wird die zerflossene Schwefelleber wieder trocken, wobei sich anfangs unter Abscheidung von Schwefel unterschwefligsaures Kali, dann schwefligsaures und endlich schwefelsaures Kali bildet. In dieses wird sie ebenfalls verwandelt, wenn man sie in einem flachen, irdenen oder gläsernen Gefäße unter beständigem Umrühren über einem gelinden Kohlenfeuer erhitzt, wobei ein Theil Schwefel verdampft, der größere Theil aber durch den Sauerstoff zuerst zur schwefligen, dann zur Schwefelsäure oxydirt wird. In Wasser ist die Schwefelleber leicht löslich; die blauen Pflanzenfarben werden von dieser Auflösung in grün umgeändert und in kurzer Zeit zerstört. Auch Alkohol löst sie auf, mit Zurücklassung des schwefelsauren Kali. Im aufgelösten Zustande der Luft ausgesetzt, saugt sie allmählig den Sauerstoff ein; es scheidet sich Schwefel aus, und die Auflösung enthält zuletzt bloß schwefelsaures und kohlensaures Kali. Wässerige Säuren entbinden sowohl aus dem festen Schwefelkalium, als auch aus seiner Auflösung reichlich Schwefelwasserstoffgas und scheiden Schwefel (Schwefelmilch) aus; das Kalium wird nehmlich auf Kosten des Wassers oxydirt, damit es sich mit der (Sauerstoff-) Säure verbinden könne; der Wasserstoff des zersetzten Wassers aber verwandelt einen Theil Schwefel in Schwefelwasserstoffgas, das als solches entweicht, und der übrige Schwefel fällt zu Boden. Die Zersetzung des Schwefelkaliums mittelst einer Wasserstoffsäure, z. B. der Salzsäure, erfolgt durch doppelte Wahlverwandtschaft, wobei sich das Chlor der Salzsäure mit dem Kalium und 1 Theil des Schwefels mit dem Wasserstoff der Säure verbindet, der andere Theil Schwefel aber ebenfalls zu Boden fällt. Die Schwefelleberauflösung bewirkt mit Metallsalzlösungen heller gefärbte Präparate, als die Hydrothionsäure, indem sich Schwefelmetalle mit mehren Atomen Schwefel verbunden ausscheiden. Eine nicht sorgfältig aufbewahrte Schwefelleber wird, mit Säuren übergossen, wenig Schwefelwasserstoffgas, dagegen schweflige Säure entweichen lassen, die sich durch ihren eigenthümlichen Geruch zu erkennen giebt. Ein solches verändertes Präparat hat auch eine mehr oder weniger weißgraue Farbe angenommen und löst sich in Wasser nicht mehr vollständig auf. Bei der Anwendung der Schwefelleber zu Bädern ist es zweckmäßig, dem Wasser etwas Säure zuzusetzen, wo eine allmählige Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas erfolgt, das sich in dem Wasser auflöst.

Das dritte Schwefelkalium wird auch erhalten, wenn Schwefelkohlenstoff in Dampfgestalt über glühendes kohlensaures Kali geleitet wird. Im dritten Schwefelkalium ist das Kalium mit dreimal so viel Schwefel, wie im ersten verbunden und es ist mit Superoxyd des Kaliums in der Zusammensetzung proportional.

Das siebente Schwefelkalium oder die höchste Schwefelungsstufe des Kaliums, die zur Darstellung der Schwefelmilch verwendet und zuweilen

Digitized by Google

auch innerlich angewendet wird, bildet sich, indem man 100 Theile kohlensaures Kali mit wenigstens 94 Theilen Schwefel zusammenschmilzt. Die Verbindung geht schon bei der Hitze des schmelzenden Schwefels vor sich. Die Entbindung des kohlensauren Gases macht die geschmolzene Masse sehr geneigt, überzusteigen. War das kohlensaure Kali nicht vollkommen wasserfrei, so entbindet sich Schwefelwasserstoffgas mit dem kohlensauren Gase zugleich. Setzt man Schwefel im Überschuß zu, so wird dieser nach beendigter Verbindung davon abdestillirt. Man erhält, wie zuvor gesagt, ¼ vom Kali in schwefelsaures Kali verwandelt und ¾ davon bilden ein Schwefelkalium, worin das Metall mit fünfmal so viel Schwefel, wie im ersten, verbunden ist. 100 Theile reines kohlensaures Kali geben 162½ Th. Hepar, wovon 31,5 schwefelsaures Kali und 131 Th. Schwefelkalium im Maximum sind. Frei von schwefelsaurem Kali wird dieses Schwefelkalium erhalten, wenn man eine der niedrigeren, durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelkohlenstoff erhaltenen Schwefelungsstufen noch einmal mit überschüssigem Schwefel in Destillirgefäßen schmilzt, bis der Überschuß von Schwefel fort ist. Diese Hepar hat eine dunkle Leberfarbe und verhält sich, der Luft ausgesetzt, wie das dritte Schwefelkalium. In Wasser und Alkohol ist es leicht auflöslich; wird die Auflösung in Alkohol in einer leicht bedeckten Flasche hingestellt, so setzt sich an der Oberfläche der Flüssigkeit unterschwefligsaures Kali in weißen Krystallen ab, bis endlich Schwefel und Salz zugleich sich ausscheiden. Die Auflösung des dritten Schwefelkaliums in Alkohol gibt vorzüglich viel krystallisirtes Salz, ehe noch der Schwefel sich abscheidet. Gießt man eine Auflösung dieses Schwefelkaliums in eine mäßig concentrirte Salzsäure, so scheidet sich der ölähnliche Wasserstoffschwefel aus. Es tritt an die andern Metalle, die man mit ihm bei hinlänglich hoher Temperatur zusammenbringt, seinen Überschuß von Schwefel ab, wird in einfach Schwefelkalium verwandelt und geht nun als solches mit dem neuentstandenen Schwefelmetall eine Verbindung ein.

Die höchste Schwefelungsstufe des Kaliums kann auch auf nassem Wege dargestellt werden. Kocht man wenig Schwefel mit Ätzlauge, so wird der Schwefel aufgelöst, die Flüssigkeit färbt sich gelb und es hat sich eine der niedrigern Schwefelungsstufen des Kaliums gebildet. Setzt man aber der Lauge so viel Schwefel nach und nach zu, als sie aufzulösen vermag, so entsteht das siebente Schwefelkalium; ¾ des Kali sind in dieses Schwefelkalium, und ¼ des Kali in unterschwefligsaures Kali verwandelt worden, in welchem letztern die Säure 3 mal so viel Sauerstoff enthält als das Kali. Bei der Bereitung des Schwefelkaliums auf nassem Wege entsteht niemals schwefelsaures Kali, sondern unterschwefligsaures Kali, statt daß ersteres jedesmal bei der Bereitung auf trocknem Wege gebildet wird. Wenn man die noch kochend heiße concentrirte Auflösung von diesem Schwefelkalium in einem flachen Gefäße der Luft aussetzt, so trübt sie sich stark, indem durch Einfluß derselben ein Theil des Schwefelkaliums in unterschwefligsaures Kali übergeht und der überschüssige Schwefel abgeschieden wird. Erkaltet die Auflösung

Digitized by Google

in einem verschlossenen Gefäße, so scheidet sich kein Schwefel aus, sondern sie erhält sich unverändert. Die Auflösung desselben im Alkohol kann durch Kochen mehr Schwefel auflösen, läßt ihn aber beim Vermischen mit Wasser wieder fallen.

Das erste oder einfach Schwefelkalium wird erhalten durch Reduktion des schwefelsauren Kali mittelst Kohle oder Wasserstoffgas. Man vermenge 6 Theile völlig trocknes schwefelsaures Kali mit 1 Theil Kohlenpulver und setze dieß Gemeng in einem bedeckten Schmelztiegel so lange einem starken Glühfeuer aus, bis das Aufschäumen der Masse völlig vorüber gegangen ist und diese gleichförmig fließt. Sämmtlicher Sauerstoff des Salzes, sowohl der des Kali, als wie der der Schwefelsäure verbindet sich mit dem Kohlenstoff zu kohlensaurem Gas, welches gasförmig entweicht und das Aufschäumen der schmelzenden Masse veranlaßt, und das aus dem reduzirten Kalium und Schwefel entstandene Schwefelkalium bleibt im Rückstande. Letzteres bildet sich ebenfalls, wenn man schwefelsaures Kali in einer gläsernen oder porcellanenen Röhre gelinde glüht und so lange Wasserstoffgas darüber streichen läßt, als noch Wasser erzeugt wird. Das Salz nimmt zuerst eine röthliche Farbe an und fließt dann zu einer schwärzlichen, undurchsichtigen Masse. In diesem Fall reduzirt der Wasserstoff sowohl das Kali, als die Schwefelsäure, die dann beide als desoxydirte Stoffe sich zu Schwefelkalium vereinigen. Das erste Schwefelkalium hat eine dunkelzinnoberrothe Farbe, ist im Bruche krystallinisch und in mit Kohle fein zertheiltem Zustande ein starker Pyrophor. Das aus dem schwefels. Kali mittelst Kohle dargestellte Schwefelkalium enthält etwas Kohle aufgelöst, die sich bei seiner Auflösung im Wasser ausscheidet. Es ist nicht sehr brennbar. In der Flamme des Löthrohrs glüht es einen Augenblick lebhaft, bedeckt sich aber bald mit einer Haut von schwefelsaurem Kali und hört auf zu brennen. Es löst sich leicht im Wasser, welche Auflösung farblos ist; an der Luft zerfließt es zu einer gelblichen Flüssigkeit, durch Entstehung einer höheren Schwefelungsstufe. Säuren entwickeln daraus, es mag im trocknen oder aufgelösten Zustande mit ihnen in Berührung kommen, Schwefelwasserstoffgas, ohne Schwefel abzuscheiden; das Kalium oxydirt sich dabei auf Kosten des Wassers und der frei werdende Wasserstoff sättigt genau den Schwefel. Indeß scheiden sich doch gewöhnlich einige Schwefelflocken aus, da, wenn das Schwefelkalium durch Reduktion des schwefels. Salzes mit Wasserstoffgas dargestellt worden ist, sich ein Theil des Kali mit dem Glase verbindet, wodurch der Schwefel der entsprechenden Säure sich auf einen andern Theil des Schwefelkaliums wirft und es zu einer höheren Schwefelungsstufe bringt. — Die Auflösung dieses so bereiteten Schwefelkaliums enthält keine Spur von Schwefelsäure, und da es bei der Bereitung so viel Wasser, als dem Sauerstoff der Säure sowohl, als dem des Kali entspricht, gibt, so ist es klar, daß es keine Verbindung von Schwefel und Kali ist, und daß die bei der gewöhnlichen Bereitung der Hepar durch Zusammenschmelzen von Kali und Schwe-

Digitized by Google

fel gefundene Schwefelsäure nicht durch die Einwirkung des Wassers, sondern durch den Sauerstoff des zu Kalium reducirten Kali hervorgebracht worden ist.

Das zweite Schwefelkalium bildet sich, wenn man eine mit Alkohol bereitete Auflösung von hydrothionsaurem Schwefelkalium der Luft aussetzt, bis sie sich auf der Oberfläche trübt, dann die Flüssigkeit unter der Luftpumpe abdampft. Diese Verbindung entsteht, indem der Wasserstoff der Schwefelwasserstoffsäure auf Kosten der Luft oxydirt wird, wo sich der frei gewordene Schwefel auf das Schwefelkalium wirft und es auf die zweite Schwefelungsstufe bringt. Es schmilzt leicht und ist nach dem Gestehen orangefarben, aber nicht krystallinisch. Bei fernerer Einwirkung der Luft auf die Auflösung säuert sich dann der Schwefel, und das entstehende unterschwefligs. Kali scheidet sich aus, bleibt aber, wenn diese Umwandlung in einer wässerigen Auflösung des hydrothions. Schwefelkaliums erfolgte, aufgelöst. In diesem Schwefelkalium ist das Kalium mit doppelt so viel Schwefel verbunden, als in dem vorhergehenden, und wenn es oxydirt wird, so entsteht daraus saures schwefelsaures Kali.

Das dritte Schwefelkalium ist die oben beschriebene officinelle Hepar.

Das vierte Schwefelkalium entsteht, wenn man über glühendes, schwefelsaures Kali so lange Schwefelwasserstoff leitet, bis es reducirt ist. Das Schwefelkalium wird nach dem Erkalten durchsichtig, von einer schönen, weinrothen Farbe. Es enthält 3½mal so viel Schwefel, als das erste.

Das fünfte Schwefelkalium entsteht auf gleiche Weise, wenn statt des Schwefelwasserstoffgases Schwefelkohlendampf über glühendes schwefels. Kali getrieben wird, bis sich kein kohlens. Gas mehr entbindet. Es wird auch erhalten, wenn man kohlens. Kali mit überschüssigem Schwefel zusammenschmilzt und nach Verjagung des Überschusses des letztern Schwefelwasserstoffgas über die noch glühende Leber leitet, bis alles damit vermischte schwefelsaure Kali zerlegt worden ist. Diese im Äußern dem 3ten Schwefelkalium gleichende Hepar enthält 4mal so viel Schwefel, als das erste Schwefelkalium.

Das sechste Schwefelkalium entsteht aus dem fünften, wenn dieses mit Schwefel gemengt und glühend einem Strome von Schwefelwasserstoff ausgesetzt wird, bis kein Schwefel mehr abdestillirt. Es enthält 4½mal so viel Schwefel, als das erste, und besitzt eine dem dritten Schwefelkalium ähnliche Farbe.

Das siebente Schwefelkalium ist schon oben näher erörtert worden.

Die mit Schwefel verbundenen Metalle (Schwefelmetalle) können sich gerade so, wie die mit Sauerstoff verbundenen Metalle (Metalloxyde), mit einander verbinden. Diese Verbindungen finden hauptsächlich, hier wie dort, zwischen electropositiven und elektronegativen Schwefelmetallen statt, und viele derselben, die in Wasser löslich sind, lassen sich daraus in Krystallen darstel-

Digitized by Google

len. Berzelius nennt sie Schwefelsalze. Die Schwefelungsstufen der electropositiven Metalle, welche den basischen Oxyden entsprechen (d. h. die, welche durch wechselseitige Zersetzung der basischen Oxyde mit Schwefelwasserstoff entstehen), spielen in diesen Verbindungen die Rolle der Basen. Die Schwefelungsstufen der elektronegativen Metalle, deren Zusammensetzung mit der Metallsäuren proportional ist, verbinden sich nach Art der Säuren mit den elektropositiven Schwefelmetallen auf eine solche Weise und in solchen Verhältnissen, daß, wenn der Schwefel gegen viel Partikeln Sauerstoff ausgetauscht würde, irgend eines von den Salzen entstände, welche die nehmlichen Radicale in ihrem oxydirten Zustande hervorbringen können. Die höheren Schwefelungsstufen der elektropositiven Metalle können nicht die Rolle der Basen übernehmen und verhalten sich in dieser Hinsicht, wie die Hyperoxyde; sie verbinden sich also mit keinem andern Schwefelmetalle, können aber ihren Schwefelüberschuß an andere Metalle abtreten. Der Schwefelwasserstoff, der Schwefelkohlenstoff, der Schwefelcyanwasserstoff und der Selenschwefel verhalten sich, wie die elektronegativen Schwefelmetalle und gehen mit den elektropositiven Schwefelmetallen eine Verbindung ein.

Das hydrothionsaure Schwefelkalium wird erhalten, wenn man einen Strom Schwefelwasserstoffgas durch eine Auflösung von Ätzkali auf die oben beim hydrothions. Ammonium beschriebene Weise streichen läßt. Das Kali wird durch den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffgases zu Kalium reduzirt und der Schwefel verbindet sich nun mit dem Metall zu Schwefelkalium, welches sich mit der ferner einströmenden Schwefelwasserstoffsäure verbindet und hydrothion- oder schwefelwasserstoffsaures Schwefelkalium darstellt. In dieser Verbindung ist das Schwefelkalium als erstes Schwefelkalium enthalten; denn die höheren Schwefelungsstufen der Metalle verbinden sich nicht mit der Schwefelwasserstoffsäure. Die Auflösung dieses Schwefelsalzes ist farblos und gibt durch Abdampfen bei Ausschluß der Luft Krystalle, die an der Luft schnell zerfließen. Mit Säuren gibt es Schwefelwasserstoffgas aus, ohne Schwefel fallen zu lassen, weil nicht nur das Schwefelwasserstoffgas entweicht, welches mit dem Schwefelkalium verbunden ist, sondern auch dasjenige, welches neu gebildet wird aus dem Schwefel des Schwefelmetalls mit dem Wasserstoffe, welcher bei dem Schwefelkalium durch Zersetzung des Wassers frei wird. An der Luft färbt es sich gelblich, indem durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs eine höhere Schwefelungsstufe des Kaliums entsteht; es muß daher gleich nach der Bereitung in kleinen Gläsern luftdicht verschlossen aufbewahrt werden.

Die Auflösung des Ätzkali in Alkohol führt in der Pharmazie den Namen Tinctura kalina, Tintura salis tartari und wird auf die Weise dargestellt, daß man 4 Unzen frisch bereitetes, trocknes, ätzendes Kali in einem erwärmten eisernen Mörser zu Pulver zerreibt und es hierauf in 2 Pfund vorher in einem Kolben erwärmten Alkohol einträgt. Auf den Kolben wird ein Helm aufgekittet, an welchem eine kleine Vorlage befestigt ist,

Digitized by Google

und nun die Mischung einige Tage lang in einer mäßigen Digestion erhalten, bis die Tinktur eine gesättigt dunkelrothe Farbe angenommen hat. Sollte etwas Alkohol in die Vorlage übergegangen seyn, so ist derselbe in den Kolben zurückzuschütten, die klare Flüssigkeit abzugießen und in einem Glas mit eingeriebenem Stöpsel aufzuheben. Frisches, kohlensäurefreies, geschmolzenes Ätzkali löst sich schon durch bloßes Schütteln in einigen Stunden unter beträchtlicher Erwärmung auf; die rothbraune Farbe entsteht aber durch eine Zersetzung des Alkohols, die dieser in Berührung mit Ätzkali unter Einwirkung der Wärme erfährt. Es bildet sich nehmlich eine harzartige Substanz von derselben Beschaffenheit, wie sie auch bei Einwirkung von wässerigem Aldehyd (s. Alkohol) auf Kalilauge erzeugt wird. Ferner entsteht zugleich eine geringe Menge einer organischen Säure (Essigsäure, Ameisensäure), die sich mit dem Kali verbindet und die Eigenschaft besitzt, Queckſilber und Silbersalze beim Erwärmen ohne Aufbrausen zu reduziren. Es wird auch etwas Wasser frei, in welchem sich Kali auflöst und eine im Alkohol zu Boden sinkende Flüssigkeit gibt und bei längerem Aufbewahren erleidet die Tinktur eine noch weiter gehende Zersetzung. Sie wird als Arzneimittel gebraucht, verträgt aber weder Säure noch Salze, als Zusätze mit Ausnahme der Kalisalze, und da sie die Kohlensäure aus der Luft anzieht, so ist es zweckmäßig, sie nicht in großer Quantität vorräthig zu halten.

Man hatte ehedem eine Menge kalischer Tinkturen, die jedoch alle nichts Anderes sind, als Auflösungen des ätzenden Kali in Alkohol. Die **Tinctura Antimonii acris**, welche bereitet wird, indem man ein Gemenge aus **1** Theil gepulvertem Antimonmetall und **6** Theilen Salpeter allmählig in einem glühenden hessischen Schmelztiegel verpufft, nach dem Verpuffen die Masse noch so lange im glühenden Fluß erhält, bis ein darüber gehaltener nur glimmender Holzspan sich nicht mehr von selbst entzündet, hierauf die Masse ausgießt, in einem erwärmten eisernen Mörser schnell zerstößt und mit **12—16** Theilen Alkohol auf die schon beschriebene Art der Digestion unterwirft, ist ebenfalls bloß eine Auflösung des Ätzkali in Alkohol. Wird aber der verpuffte Rückstand nicht mit Alkohol von **82** PC., sondern nach Vorschrift der **Pharm. Brunsw.** von **1777** mit **Spirit. Vini rectificat.** ausgezogen, so enthält die Antimon-Tinktur wirklich Antimonoxyd (als antimonig oder antimonſ. Kali) aufgelöst, indem Schwefelwasserstoffgas in der durch Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit augenblicklich Antimon anzeigt. Nach der Untersuchung von **Klauer** (**Annal. d. Pharm. XIV. S. 267**) enthält **1** Drachme dieser Tinktur ½ Gran Antimonoxyd. Sie besitzt auch keine dunkelrothe, sondern nur eine dunkelgelbe Farbe. Zu glühend fließendem Salpeter Antimonmetall zuzusetzen, ist sehr gefährlich, da die ganze Masse herausgeschleudert werden kann, wie dieß einem Apothekergehülfen begegnete, der dadurch bedeutend beschädiget wurde. Übrigens ist noch zu bemerken, daß eine **Tinctura kalina**, die mittelst des durch Schmelzen eines Metalls mit Salpeter bereiteten Ätzkali dargestellt worden ist, sich viel länger hält und

Digitized by Google

nicht so leicht Kali an den Seiten des Glases absetzt, als die nach der Pharmac. bereitete (Jahrbuch der Pharmacie 1. B. 1811 S. 113).

Kobaltum. Kobalt.

Dieses Metall kommt in der Natur nie rein, sondern immer mit andern Metallen, mit Schwefel ꝛc. verbunden vor, im Kobaltkies, Spieß- und Glanzkobalt, im Meteoreisen, als Peroxyd mit Arsenikoxyden im Erdkobalt, seltener als arsenikſaures Kobaltoxyd in der Kobaltblüthe und noch seltener als Kobaltvitriol. Der Name Kobalt scheint den Erzen dieses Metalls um deswillen von den alten Bergleuten gegeben worden zu seyn, weil ihre Hoffnungen sehr oft getäuscht wurden, aus diesen Erzen Metall ziehen zu können, und sie die Ursache davon einem bösen spuckenden Wesen, das sie Kobalt nannten, zuschrieben. Die Erze müssen jedoch schon im hohen Alterthum bekannt gewesen seyn, da alte ägyptische Glasflüsse nach Davy Kobaltoxyd als färbenden Bestandtheil enthalten und es in gefärbten Gläsern in alten Kirchen angetroffen wird. Das reine metallische Kobalt ist aus seinen Verbindungen ziemlich schwer rein darzustellen. Nach Wöhler gelingt es noch am besten durch Schmelzen der gerösteten Erze mit Kalischwefelleber, wodurch man beim Erkalten eine Masse erhält, die mit Wasser ausgelaugt ein krystallinisches, vollkommen arsenfreies Pulver liefert, aus welchem man, nachdem es in Salpetersäure aufgelöst worden, die übrigen Metalle bis auf das Nickel durch Schwefelwasserstoffgas entfernt, zuletzt das Nickeloxyd von dem Kobaltoxyd trennt und das reine Kobaltoxyd mit Kohle oder das kleesaure Kobaltoxyd für sich allein einige Zeit heftig weißglühen läßt. Das reine Kobalt ist ein röthlichgraues, in fein zertheiltem Zustande grauschwarzes Metall von schwachem Metallglanz. Es ist sehr hart, jedoch etwas dehnbar, hat einen feinkörnigen Bruch und ein sp. Gew. von 8,538. Es gehört zu den strengflüssigen Metallen und schmilzt schwerer, als Gold. Von Luft und Wasser wird es nicht angegriffen; bei dem Rothglühen oxydirt es sich langsam; in sehr hoher Temperatur entzündet es sich mit rother Flamme. Es wird von dem Magnete gezogen und kann selbst zum Magnet werden; indessen verhält sich seine magnetische Kraft zu der des Eisens nur, wie 25 : 55. (Faraday (Centr. B. 1836. S. 621) will aber beobachtet haben, daß nickelfreies Kobalt bei keiner Temperatur magnetisch sey). Im fein zertheilten Zustande als Kobaltschwamm erhitzt, veranlaßt es die Oxydation des Alkohols in Essigsäure. Das Kobalt verbindet sich in 2 Verhältnissen mit dem Sauerstoff zu Oxyd und Superoxyd. In der Luft erhitzt, wird es zu Oxyd, und bei Gegenwart von Salz oder Schwefelsäure zersetzt es das Wasser, sich dann als Oxyd in diesen Säuren auflösend. Durch Fällen der Kobaltauflösung mittelst Kali und durch Glühen des Niederschlags (Oxydhydrat) erhält man das Oxyd als ein grünlichgraues Pulver. Das getrocknete Hydrat ist von röthlicher Farbe. Den Glasflüssen ertheilt das Kobaltoxyd eine blaue Farbe mit einem geringen Stich ins Röthliche, auch wenn es Nickeloxyd enthält. Die

Digitized by Google

färbende Kraft des Kobalts ist sehr groß, so daß eine kleine Quantität von wenigen Granen mehrere Unzen Kieselglas färben kann. Die färbende Eigenschaft des Kobaltoxyds wird auf den sogenannten Blaufarbenwerken zur Darstellung der Smalte oder des Kobaltblau benutzt. Zu diesem Zweck werden die Kobalterze zuerst geröstet, wodurch sie den größten Theil ihres Arseniks und Schwefels verlieren, dann gepulvert und mit mehr oder weniger Sande oder feinzerriebenem Kiesel versetzt unter dem Namen Zaffer oder Zaffera als Handelswaare verschickt. Um nun aus den gerösteten Kobalterzen Smalte zu machen, werden sie mit mehr oder weniger Sand und Pottasche zu Glase geschmolzen, das, wenn es nachher zu einem feinen Pulver zermahlen ist, welches auf eigenen Mühlen geschieht, den Namen blaue Stärke erhält. Die Smalte hat eine schöne und fast unzerstörbare blaue Farbe, die aber doch den Fehler besitzt, daß sie bei künstlichem Lichte nicht blau, sondern schmutzig violett erscheint. Das Nickel und die übrigen im Erze enthaltenen Metalle lösen sich bei diesem Schmelzprocesse im Glase nicht auf, sondern fallen größtentheils in den Schmelzgefäßen metallisch als Kobaltspeise nieder. Die blaue Stärke wird zum Blaumachen der Wäsche, wiewohl nicht zum Nutzen derselben, und zu den blauen Farben des Emails, Porcellans, der Fayance und des glasurten Töpferzeugs angewendet. Das Kobaltoxyd besteht aus 1 At. Kobalt und 1 At. Sauerstoff. Zur Darstellung eines reinen Kobaltoxyds hat Wittstein (B. Rep. S. 227) folgende Vorschrift mitgetheilt: Gerösteter Glanz- oder Speiskobalt wird mit gleichen Theilen Wasser und Salpeters. digerirt, filtrirt, das Filtrat noch mit Wasser verdünnt, und Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet, wodurch Kupfer und Arsenik herausfallen. Die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit ist hierauf mit kohlensaurem Kali im Überschuß zu versetzen, und der wohl ausgewaschene Niederschlag mit Ätzammoniak in gelinder Wärme zu digeriren. Das kohlensaure Nickel- und Kobaltoxyd lösen sich auf, während Eisenoxyd zurückbleibt. Zu der mit Wasser verdünnten ammoniakalischen Auflös. wird etwas Salmiak und darauf eine Portion Kalilauge gefügt und das Ganze erhitzt, wodurch sich das Nickeloxyd als apfelgrüner Niederschlag absondert. Die gänzliche Ausscheidung des Nickeloxyds zeigt sich, wenn eine abfiltrirte Probe durch Kali keine Trübung mehr erleidet. Die jetzt rosenrothe Auflösung färbte sich beim Abdampfen graubraun und ließ das Kobaltoxyd in Gestalt brauner Flocken — nehmlich als Superoxyd — fallen, das durch starkes Glühen zu Oxyd reduzirt wird.

Das Kobaltsuperoxyd, das Hyperoxyd des Kobalts bildet sich beim gelinden Glühen des Oxyds an der Luft; beim Aussetzen des frisch gefällten Kobaltoxydhydrates oder einer Lösung des Kobaltoxydes in Ammoniak an die Luft und findet sich auch in der Natur als schwarzer Erdkobalt. Es ist eine schwarze zusammenhängende Masse von glänzendem, muschlichem Bruche oder ein bräunlichschwarzes Pulver. In einer heftigen Glühhitze und mit conc. Schwefelsäure oder Salpetersäure behandelt, entwickelt es Sauerstoff; mit Salzsäure bildet es unter Chlorentwicklung Chlor, und mit Glas-

Digitized by Google

flüssen vereinigt es sich unter Entweichen von Sauerstoffgas zu blau gefärbten Glasmassen.

Das Kobaltoxyd verbindet sich mit den Säuren zu Kobaltsalzen, die alle eine mehr oder minder rothe Farbe, welche beim Erhitzen manchmal blaugrün oder blau wird, besitzen. Sie sind im W. theils auflöslich, theils unauflöslich, werden weder vom Zink, noch bei einigem Säureüberschuß von Schwefelwasserstoffgas gefällt. Das Vitriolöl löst das Kobalt mit Hülfe der Siedhitze unter Entwicklung von schwefligsaurem Gas, die verdünnte Schwefelsäure aber mittelst Zersetzung von Wasser auf. Die röthliche Auflösung gibt, wiewohl nur schwierig, luftbeständige kermesinrothe Krystalle von der Form des Eisenvitriols, die im Feuer unter Verlust von Wasser undurchsichtig und rosenroth werden, ohne selbst in der Glühhitze die Säure fahren zu lassen. Die Salpetersäure löst das Kobalt auf; das salpetersaure Kobalt krystallisirt in kleinen rothen Säulen, schmilzt in der Wärme und verwandelt sich durch Glühen in Hyperoxyd. Die Salzsäure löst das Kobalt nur durch anhaltendes Kochen damit auf, das Oxyd nimmt sie leichter ein; die Auflösung gibt, zur Trockne abgedampft, eine blaßrothe Masse, die, in einer Retorte erhitzt, ein Sublimat von Chlorkobalt in Gestalt eines leinblüthfarbenen sehr voluminösen Schnees liefert. Das Chlorkobalt gibt im mit Chloreisen und Chlornickel vermischten Zustande die sogenannte grüne sympathetische Dinte; schreibt man mit der Auflösung desselben auf weißes Papier, so wird die Schrift, nachdem sie trocken geworden, unkenntlich. An die Wärme gehalten, kommt sie allemal schön grün gefärbt hervor, nachdem sie durch die Kälte oder durch Anhauchen ausgebleicht worden. Hängt man einen mit dieser Dinte bestrichenen Streifen Papier, der entfärbt worden, mittelst eines Fadens in den leeren Raum einer kleinen Flasche, deren Boden mit ganz frisch gebranntem Kalk oder starker Schwefelsäure bedeckt worden ist, und verschließt dieselbe ganz genau, so wird der Streifen grün gefärbt erscheinen. Man bereitet diese Auflösung des Chlorkobalts gewöhnlich auf die Weise, daß man ein Quentl. Kobaltoxyd in Salpetersäure auflöst, die Auflösung mit 2 Loth Wasser verdünnt und ein Quentlein Küchensalz darin auflöst. — Die reinen Alkalien bewirken in den Auflösungen der Kobaltsalze einen mohnblauen, beim Erhitzen roth, beim Aussetzen an die Atmosphäre olivengrün werdenden Niederschlag. Das frisch gefällte Kobaltoxyd ist im reinen und kohlensauren Ammoniak und in der kohlensauren Kali- und Natronlösung leicht auflöslich. Die Auflösung des Kobaltoxyds in Ätzammoniak besitzt eine schön rothe Farbe.

Mit Schwefel und Phosphor, so wie mit mehreren Metallen, geht das Kobalt Verbindungen ein. Kobaltoxyd und Zinnoxyd, mit einander verbunden, liefern ein vortreffliches Pigment, das Rinmann'sche Grün oder Kobaltgrün.

Lac. Milch.

Die Milch, welche in besondern Organen von den Weibchen aller Säugthiere abgesondert wird, ist im Allgemeinen eine mattweiße, undurchsichtige

Digitized by Google

Flüssigkeit von geringem eigenthümlichem Geruch und angenehmem süßlichem Geschmack, der aber bei derjenigen Milch, die einige Zeit gestanden hat, von der frisch gemolkenen verschieden ist. Ihre Undurchsichtigkeit rührt von einer emulsionartigen Verbindung eines fetten Öls (Butter) mit Käsestoff her, die in einer Flüssigkeit, die noch verschiedene andere Stoffe, vorzüglich Käsestoff und Milchzucker, aufgelöst enthält, schwimmt. Die Milch röthet Lakmus deutlich von einer in ihr befindlichen Säure, der Milchsäure, hat ein etwas größeres spec. G. als Wasser und gefriert erst einige Grade unter dem Gefrierpunkt. Im gefrornen Zustande wird sie von einigen nordischen Völkern lange Zeit, ohne daß sie eine Veränderung erleidet, aufbewahrt; ihr Siedepunkt ist kaum höher als der des Wassers. Bleibt die Milch einige Zeit ruhig stehen, so scheidet sich auf der Oberfläche der sogenannte Rahm ab, indem sich die leichteren, emulsiven, in der Flüssigkeit nur suspendirten Theile nach oben begeben; es geschieht dieß um so vollständiger, je niedriger das Gefäß ist, worin die Milch aufbewahrt wird, weil sie alsdann einen um so kürzern Weg zu durchschwimmen haben. Läßt man die Milch bei einer nicht über $+2°$ und nicht unter $0°$ gehenden Temperatur 6—8 Tage lang stehen, so trennt sich der Rahm größtentheils und die unter ihm stehende Flüssigkeit, welche jetzt *abgerahmte, abgeschöpfte* Milch heißt, ist weniger weiß als zuvor, aber von größerem sp. Gew., obgleich sie weniger feste Theile enthält, indem nehmlich der abgeschiedene Rahm leichter, als die Flüssigkeit ist. Der Rahm hat eine gelbliche Farbe, fühlt sich fettig an und seine Consistenz nimmt beim Zutritt der Luft so zu, daß er nach einigen Tagen so dick wird, daß das Gefäß, in welchem er enthalten ist, umgekehrt werden kann, ohne daß etwas heraus fließt. Nach 8—10 Tagen bedeckt sich aber seine Oberfläche mit Schimmel, und sein eigenthümlich angenehmer Geruch hat jetzt einem moderartigen Platz gemacht. Durch die mechanische Bewegung, in welche der Rahm beim Buttern versetzt wird, treten seine Öltheile näher zur Butter zusammen, und die sich dabei abscheidenden Käse- und Molkentheile geben die Buttermilch. In der abgerahmten Milch erzeugt sich bald so viel Milchsäure, daß sie die käsige Substanz von ihrem Auflösungsmittel trennt und damit ein zusammenhängendes *Coagulum* erzeugt; da aber mehr freie Säure vorhanden ist, als zur Bindung des Käsestoffs gefordert wird, so löst sich wieder etwas davon in der Flüssigkeit auf. Diejenige Flüssigkeit, die sich von dem käsigen Theil absondert, heißt *Käsewasser* oder *Molken*. Auch die unabgerahmte Milch wird an der Luft sauer, und der Käsestoff scheidet sich dann in Vereinigung mit den Buttertheilen aus. Über 15 R. absorbirt die Milch Sauerstoff aus der Luft und wird unter starker Kohlensäureentwicklung milchsauer, und bei 20—25° geschieht dieß oft innerhalb weniger Stunden, daher sie auch nachher beim Kochen gerinnt. Dem Sauerwerden der Milch ist dadurch vorzubeugen, daß man sie frisch bis $+80$ erhitzt, und wenn dieß einen Tag um den andern, oder im Sommer jeden Tag wiederholt wird, so läßt sich die Milch lange aufbewahren, ohne sauer zu werden oder zu verderben. Stumpft man die neugebildete Säure mit einem kohlens. Alkali ab, so kann

Digitized by Google

die Milch wieder gekocht werden, ohne daß sie gerinnt. — Die Milch ist, mit Ausnahme der Esels- und Stutenmilch, der geistigen Gährung nicht fähig; wahrscheinlich verdanken letztere diese Eigenschaft einer gährungsfähigen Zuckerart, die sie nebst Milchzucker enthalten. 1 Pfund frische Milch mit 1 Eßlöffel voll Alkohol von 50 PC. versetzt, verwandelt sich nach Scheele binnen Monatsfrist in einen guten Essig, der keine Milchsäure enthält. Alle Säuren ohne Ausnahmen bringen die Milch zum Gerinnen, indem der Käsestoff in Verbindung mit der angewandten Säure als eine unauflösliche Verbindung zu Boden fällt und auch einen Theil Butter in dieselbe mit überführt. Setzt man von der Säure genau so viel hinzu, als eben zum Gerinnen der Milch erforderlich ist, so bleibt keine merkliche Spur von dem Butter in den Molken zurück, sondern sie ist ganz in die Verbindung mit dem Käse eingegangen. Ein Überschuß der Säure wirkt aber auf letzteren auflösend, so daß sich dann etwas davon in den Molken auflöst. Alkalien lösen den Niederschlag auf, erhitzt man aber die Milch mit der alkalischen Lauge im Überschuß, so wirkt das Alkali zersetzend auf den Milchzucker ein und färbt die Milch braun. Außer den Säuren bewirken das Gerinnen der Milch auch der Alaun und vorzüglich solche Salze, welche ein schweres Metalloxyd zur Basis haben, als Zinnsalz, Bleizucker ꝛc. Die alkalischen Erden fällen aus der Milch sowohl die Butter, als den Käsestoff als unlösliche Verbindungen. Sie wird selbst durch mehrere Pflanzenstoffe coagulirt, wie z. B. von Gummi, Stärkmehl, Zucker, (mit wenig Zucker löst sich aber der Käsestoff in W. leicht auf) wenn man sie damit einige Zeit sieden läßt, ferner von Gerbstofflösung, Alkohol, getrocknetem Kälbermagen, Labkraut, Galium verum, Vallantia cruciata, Rubia tinctorum u. a. m. Die Pflanzen bringen aber die Milch nur dann zum Gerinnen, wenn sie mit ihr kalt infundirt werden, oder wenn der wässerige Aufguß derselben mit der Milch gemischt wird; durch heißes Infundiren oder durch Abkochung dieser Pflanzen in der Milch, wie auch durch Vermischen des Absuds oder des heißen Aufgusses der genannten Pflanzen mit der Milch wird das Gerinnen der letztern eher aufgehalten, als beschleunigt. Veränderungen in der Atmosphäre, Gewitter z. B., befördern das Gerinnen und Sauerwerden der Milch ungemein; so ist auch der elektrische Zustand, in welchem sie sich mit den verschiedenen Körpern befindet, von großem Einfluß auf ihre Güte und Conservation; auch ist zu ihrer Erhaltung erforderlich, sie nicht in verschiedenartige Gefäße umzugießen. Am zweckmäßigsten ist es, die Milch in Gefäßen von Weißblech aufzubehalten. Die Milch erfährt zuweilen bedeutende Veränderungen, indem die Nahrungsmittel, die Krankheiten, die längere oder kürzere Zeit, in welcher die Thiere schon Milch gegeben haben, und eine Menge andere Umstände, einen Einfluß auf die Beschaffenheit der Milch äußern können. Von den Didynamisten gehen die flüchtigen Öle in die Milch über; von den im Winter den Kühen als Futter etwa gereichten Gerstenstroh, welches einen bedeutenden Gehalt einer bittern extractiven Substanz (über 5 Loth in 1 Pfund) enthält, nimmt die Milch, der Rahm und die aus diesem bereitete Butter einen bittern Geschmack an;

Digitized by Google

von mehreren Euphorbien und von Gratiola officinalis bekommt die Milch die Eigenschaft, auf den Darmkanal zu wirken. Von den Farbstoffen der genossenen Pflanzen wird die Milch verschiedentlich gefärbt. Von einem solchen blauen Pflanzenstoffe rührt auch das Blauwerden der Milch her. Wenn dieses eintritt, so wird nach Hermbstädt (Erdmann's Journ. XVII. S. 1) die anfangs ungefärbte Milch in den Rahmgefäßen an verschiedenen Stellen mit kleinen blauen Punkten bedeckt, die sich nach und nach weiter verbreiten und die ganze Oberfläche des Rahms mit dem schönsten Indigblau überziehen. Ist einmal das Blauwerden der Milch eingetreten, so findet solches unter allen Umständen statt, die Kühe mögen auf dem Stalle gefüttert oder auf die Weide ausgetrieben werden; besonders erzeugt sie sich da, wo die Kühe auf der Stoppel weiden. Die blaue Farbe ist so beständig, daß der blaue Rand, welcher sich an den Wänden der Gefäße erzeugt, in welchen blaue Milch gestanden hat, weder durch Scheuern mit Sand und alkalischer Lauge, noch der Sonne ausgesetzt, vertilgt werden kann. In die aus einer solchen Milch geschlagene Butter geht der Farbstoff aber nicht über, sondern bleibt in der Buttermilch zurück, welche sich allmählig in einen farblosen Bodensatz und eine blaue Flüssigkeit scheidet. Wird die blaue Flüssigkeit durch Druckpapier filtrirt, so bleibt die blaue Masse auf dem Filter zurück, die durch Säuren nicht geröthet wird und eine eigne Indigart ist. Der Käse, welcher aus einer solchen blauen Milch gewonnen wird, ist gleichfalls farblos und von keinem andern zu unterscheiden.

Übrigens scheint, wie beim Indigstoff, die Blaufärbung dieses Stoffes nur erst durch Oxydation mittelst der Luft in der ausgeflossenen Milch bewirkt zu werden. Die Pflanzen, auf deren Genuß sich das Erscheinen der blauen Milch eingefunden hat, sind Hedysarum Onobrychis, Anchusa officinalis, Equisetum arvense, Polygonum aviculare, Polygonum Fagopyrum, die sämmtlich einen dem Indig ähnlichen Stoff enthalten und, unter andere Pflanzen gemengt, auf Äckern und Wiesen häufig vorkommen; auch mögen noch viele andere existiren, die jenen Stoff enthalten. Nach dem Genusse von Färberröthe (Rubia tinctorum), die bekanntlich die Knochen der Thiere roth färbt, nimmt die Milch der Kühe eine rothe Farbe an, die selbst in die Butter mit übergeht. Auch gibt es noch einige andere wild wachsende Pflanzen, die eine dem Krapp ähnliche Färbung der Milch herbeiführen, wie z. B. Galium verum, Galium rubioides und Galium boreale. Von genossenem Safran nimmt die Milch eine gelbe Farbe an. Zuweilen erfolgt das Gerinnen der Milch sehr schnell, bevor sich noch der Rahm geschieden hat, der dann mit dem Käse verbunden bleibt. Diese Erscheinung wird das Schlickern der Milch genannt; sie scheint von in den Milchkammern angehäuften sauren Dünsten herzurühren, die von der Milch eingesogen werden und ihre schnelle Gerinnung herbeiführen; sie kann aber auch daher rühren, daß sich in den Poren der hölzernen Milchgefäße freie Säure angehäuft hat. Diesem Übel zu begegnen, müssen die Gefäße mit schwacher Holzaschenlauge, die alle Säure hinwegnimmt, gesäubert werden, auch zur Absorption der sau-

Digitized by Google

ren Dünste gebrannter Kalk oder frisch ausgeglühte Holzasche neben die Milchgefäße gestellt werden. Bleibt der Rahm zu lange auf der Milch stehen, so mißlingt das Buttern öfters, weil die in den Molken sich mehrende Säure die im Rahme enthaltenen Käsetheilchen auflöst, welche die Butterkügelchen sodann gebunden halten, so daß die Aussonderung der Butter nicht erfolgen kann. Durch Erhitzen werden aber, wenn der Rahm nicht schon zu alt ist, die Käsetheilchen zum Gerinnen gebracht und es wird ein Theil der Butter gewonnen; bei schon altem Rahm hilft ein Zusatz von kohlensaurem Natrum (1 Loth. Natr. auf 2 Pf. Rahm), das die Säure sättigt. Das Langwerden der Milch besteht darin, daß sie so zähe, wie ein Schleim, wird, und eine Molke liefert, welche sich in lange Fäden ziehen läßt. Von Pinguicula vulgaris nimmt die Milch eine ähnliche Beschaffenheit an und theilt dieselbe sodann auch einer frischen Milch mit. Hölzerne Gefäße behalten diese Eigenschaft, die Milch so zu verändern, so lange bei, bis sie auseinander genommen sind und jede Fuge einzeln gereinigt worden ist. Wenn man die Milch einer Destillation im Wasserbade unterwirft, so geht ein unschmackhaftes Wasser über, welches den Geruch der Milch besitzt und bald in Fäulniß übergeht. In der Retorte bleibt eine verdickte, fettige, gelblich weiße Materie zurück, die man Milchextract nennt und alle feste Theile der Milch, die ungefähr 10—12 PC. betragen, enthält. In Wasser aufgelöst, gibt es aber nicht die vorige Milch, sondern eine unschmackhafte Flüssigkeit ohne Aroma. Bei der zerstörenden Hitze liefert dieses Milchextract dann die gewöhnlichen Produkte der organischen Stoffe. Die näheren Bestandtheile der Milch sind: Butter, Käsestoff, Milchzucker (s. Saccharum), Milchsäure, extractartige (besonders durch Alkohol von 0,833 sp. G. ausziehbare gelbe und saure) Materien und Salze (vorzüglich milchsaures Kali, dann milchs. Natrum, Ammoniak, Kalk- und Bittererde, Chlorkalium und Chlornatrium, die in Alkohol von 0,833 sp. G. und phosphors. Kali und Natrum, die in W. lösslich sind, nebst unlöslicher phosphors. Kalk- und Talkerde und Eisenoxyd, die theils in der freien Milchsäure aufgelöst, theils mit dem aufgelösten Käsestoff verbunden sind). Rodot (Pharm. C. B. 1833. S. 651) will auch in der Asche des aus der blaugefärbten Milch abgeschiedenen Käses in einer gewissen Epoche der Calcination, wo die Asche blau gefärbt wird, phosphorsaures Eisen gefunden haben. Guillon (Journ. d. chim. méd. 1830. S. 766) hat Jod in der Milch der Kühe, welche um Libourne weiden, zu wiederholtenmalen gefunden, wiewohl auf den Wiesen daselbst keine Pflanzen wachsen, in welchen man einen Gehalt dieses Stoffes vermuthen könnte.

Die Milch zeigt gleich nach der Geburt des Fötus andere Eigenschaften, als gewöhnlich; sie hat als solche den Namen Colostrum erhalten. Das Colostrum der Frauen sieht einem dünnen Seifenwasser ähnlich, auf welchem ölige Flocken schwimmen, ist undurchsichtig, wird an der Luft lang, leicht sauer und geht schnell in Fäulniß über. Das der Kühe hat eine gelbliche Farbe, ist dick und klebrig, zuweilen mit Blutstreifen vermischt, enthält nur wenig Butter und gesteht beim Erwärmen gänzlich zu einer weißen Masse.

Digitized by Google

Jede Milch, sie mag von was immer für einem Thiere seyn, enthält die oben abgehandelten Bildungstheile und nähert sich in Hinsicht derselben und der Art ihrer Verbindung theils den Eyern, theils dem Blute; aber die Milch von jeder Thierart enthält diese Bildungstheile in einem andern Verhältnisse und bis auf den Milchzucker in einer andern Modifikation. So hat jede Milch ihr eigenes Aroma, so daß sich schon durch den Geruch erkennen läßt, ob solche von einer Kuh, Stute, Eselin, Ziege u. dgl. m. sey. — Die Frauenmilch ist dünner, durchscheinender und süßer als die Kuhmilch, hat ein spec. Gew. von **1,029**, wirft mehr und weißeren Rahm auf, aus dem sich die Butter nicht so leicht wie aus jener abscheiden läßt; daher sie auch später sauer wird. Gewöhnlich wird die Butter aus der Frauenmilch als eine weiche, fettige Masse beschrieben, allein Pleyschl und Meggenhofen fanden sie eben so fest wie die Butter aus der Kuhmilch, welcher sie sich auch übrigens ähnlich verhält. Die abgerahmte Frauenmilch ist so dünn, daß sie fast den Molken ähnlich sieht, enthält ein großes Verhältniß von Milchzucker und gerinnt bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre durch Säuren nicht leicht, ja es scheint sogar, daß ihr Käsestoff mit den Säuren auflösliche Verbindungen eingeht. Da die Nahrungsmittel der Menschen so äußerst verschieden sind, so zeigt auch die Menschenmilch von verschiedenen Individuen größere Abweichungen als die jeder andern Thierart; lebt die Frau bloß von animalischer Nahrung, so wird ihre Milch nie sauer; lebt sie bloß von Vegetabilien, so nähert sich ihre Milch mehr der Kuhmilch. Übrigens ist bekannt, daß Gemüthsbewegungen bei Frauen einen großen Einfluß auf die Beschaffenheit der Milch äußern. Die Kuhmilch besitzt die vorhin angegebenen allgemeinen Eigenschaften der Milch. Beim Buttern entwickelt sie Buttersäure, und die filtrirte Buttermilch liefert nach Chevreul ein buttersäurehaltiges Destillat. Die Ziegenmilch ist der Kuhmilch sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von ihr durch den sogenannten Bocksgeruch (herrührend von der flüchtigen Hircinsäure), der von dunklen Ziegen stärker ist, als von hellen, und durch einen eigenthümlich süßlichen Geschmack. Ihr sp. G. ist **1,036**. An nicht zu kühlen Orten wirft sie einen sehr dicken angenehm schmeckenden Rahm auf, aus dem sich leicht eine sehr weiße, wohlschmeckende Butter erhalten läßt; die einmal ausgeschiedene Butter läßt sich eben so wenig als jene von Kühen mit der Milch wieder vermischen. Sie enthält viel eines festen, elastischen, fetthältigen, sehr schmackhaften Käses, dafür aber weniger Milchzucker. Die Schafmilch ist der Kuhmilch noch ähnlicher, hat ein spec. Gew. von **1,035—1,041**; gibt viel Rahm, aber die daraus erhaltene leicht rancid werdende Butter und der Käse nehmen nie die Consistenz an, wie die aus der Kuhmilch erzeugten und die davon gewonnenen Molken lassen sich nur schwer klären. Die Stutenmilch hat ein sp. G. von **1,034—1,048**, ist dünner als Kuhmilch und dicker als Frauenmilch, gibt wenig gelblichen Rahm, aus dem sich kaum Butter abscheiden läßt. Die abgerahmte Milch, welche so leicht, wie Kuhmilch gerinnt, enthält wenig Käse, aber viel Milchzucker. Die geistigen Molken der gegohrnen Milch geben durch Destillation

Digitized by Google

einen Branntwein. — Die Eselmilch nähert sich durch ihre Dünnflüssigkeit der Frauenmilch, hat ein spec. Gew. von 1,023—1,0355, ist nicht vollkommen undurchsichtig, liefert noch weniger Rahm als die Frauenmilch, aus welchem sich eine weiße, leichte, weiche, bald rancid werdende Butter ausscheiden läßt. Der geringe Gehalt an Käsestoff scheidet sich schwer aus, die Molken sind aber leicht zu klären. Letztere enthalten viel Milchzucker (und wahrscheinlich auch einen andern gährungsfähigen Zucker); die Milch kann leicht in die geistige Gährung versetzt werden. — Peligot (Journ. d. ch. méd. Juin. 1835) hat einige vergleichende Analysen mit der Eselmilch angestellt und gefunden, daß, wenn das Melken nach Zwischenräumen geschieht, die erstere Milch reicher an festen Bestandtheilen ist, als die zweite, und diese wieder mehr Bestandtheile enthält, als die dritte. Der gelbe Farbstoff von gelben Rüben geht bei der Fütterung mit in die Milch über, und ein großer Theil Kochsalz findet sich ebenfalls in derselben wieder, während auflösliche Sulphate nicht davon aufgenommen werden. Gibt man Eselinnen Medicamente ein, so gehen auch mehrere in die Milch über, während bei andern Medicamenten dieses nicht der Fall ist; enthalten sie ein Jodpräparat, so enthält nachher die Milch merkliche Spuren davon; von Quecksilberpräparaten wird jedoch keine Spur in die Milch übergeführt. — Mit der Milch der Thiere kommt der milchige, sehr nahrhafte Saft des in den Äquinoctialgegenden von Amerika wachsenden Kuhbaumes in seinen physischen Eigenschaften beinahe ganz überein; statt der Butter enthält er ein sehr großes Verhältniß wachsartigen Fettes, statt des Käses thierischen Faserstoff, statt des Milchzuckers eine kleine Menge Zuckers, dann noch ein Bittererdesalz.

Eine Art Milchextract, Lactoline genannt, wird nach Grimaud (Jour. des conn. us. M. 1835 S. 137) dadurch erhalten, daß man die Milch durch stete Erneuerung eines kalten Luftstroms (mittelst einer Art Tafelgradirung) von $\frac{7}{8}$ ihres Wassers befreit. Es stellt eine schneeweiße, rahmartige, sehr milde Substanz dar, welche sich sehr lange aufbewahren läßt und, mit Wasser vermischt, die vorige Milch wieder darstellt. Ein anderes transportables Milchextract hat Malbée zu bereiten angegeben: Gute Milch wird mit dem 16ten Theil ihres Gewichts von reinem Zucker in einem silbernen Kessel (eine Abdampfschale ist wohl eben so anwendbar) und im Wasserbade unter stetem Umrühren mit einem hölzernen Spatel abgedampft. Das Ende der Operation ist daran zu erkennen, daß eine kleine Quantität davon, auf einen kalten Gegenstand gebracht, hart und zerbrechlich wird. Man läßt dann das Ganze erkalten und bringt es in Säcke, die mit Bleifolie umgeben sind, oder in geeignete Flaschen. Dieses Milchextract hält sich Jahre lang und liefert mit Wasser immer treffliche Milch, indem man nehmlich in 1 Theil warmem Wasser und über Feuer ebenso viel Extract auflöst. Bracconnot (Ann. de Ch. et de Ph. XLIII. 337) hat die Bereitung eines Präparats von frischer Milch angegeben, dessen man sich zum Ersatz derselben überall da bedienen kann, wo frische Milch oder frischer Rahm nicht zu haben ist. Zwei Quart Milch werden bis zu + 45° erwärmt und alsdann mit ganz

Digitized by Google

wenig Salzsäure vermischt, so daß eine gleichförmige Gerinnung entsteht; das Coagulum wird durch Pressen von den Molken befreit und gewaschen, und stellt nun ganz dasselbe dar, welches durch Lab aus der Milch geschieden wird, nur mit dem Unterschiede, daß darin der Käsestoff mit Salzsäure verbunden ist. Durch Zusatz von 5 Grammen gepulverten kohlensauren Natrums (in Krystallen gewogen) zu dem ausgewaschenen, noch feuchten Coagulum löst sich dasselbe bei gelindem Erwärmen zu einer Art dicken Rahmes auf, den man, nachdem man ihn durch Zucker in einen Syrup verwandelt hat, statt Milch oder Rahm anwenden kann.

Die Milchverfälschung ist in Paris in hohem Grade im Schwunge; sie wird 1.) mit Wasser mit Zusatz von Zucker und Mehl vermischt, letzteres läßt man zuvor mit W. kochen, damit es sich nicht absetzt. Jodtinktur bringt, nachdem man die Milch durch ein wenig Schwefels. hat gerinnen lassen, in dem abfiltrirten Serum eine blaue Farbe hervor, wodurch der Mehlgehalt erwiesen ist. 2.) Mit Mandelemulsion oder auch mit Hanfsamenemulsion im letztern Fall mit etwas Zucker zur Verbesserung des Geschmacks. In diesem Fall wird der daraus geschiedene frische Käse beim Pressen zwischen den Fingern oder Papier Öl ausschwitzen lassen, welches beim Käse aus reiner Milch nicht der Fall ist. Der Zusatz von Wasser kann durch Vergleichung der Quantität Käse, die man aus dieser Milch erhält, mit der Quantität, welche reine Milch liefert, erkannt werden. Nach verschiedenen Proben, die mit von verschiedenen Meiereien genommener Milch angestellt wurden, scheint die Quantität der Käse in der Milch nicht sehr zu variiren, sondern darin 9½ bis 10 PC. zu betragen, nachdem die Flüssigkeit geschieden und der Käse zwischen Papier auf gleiche Weise gepreßt worden war. Mit Wasser oder Emulsion versetzte Milch liefert nach Maßgabe des Zusatzes weniger Käse. Den zugesetzten Zucker findet man wieder, wenn man nach Abscheidung der Käse die zur Extractconsistenz vorsichtig verdampften Molken mit kochendem Alkohol behandelt und den Auszug abdampft. Eine Versetzung mit wenig kohlensaurem Alkali zur Verhütung des Sauerwerdens oder Gerinnens der Milch, oder um die Flüssigkeit der geronnenen wieder herzustellen, kann als ohne Nachtheil zu bringen angesehen werden.

Die Molken werden für ein wirksames Heilmittel gehalten und ihre Darstellung wird in den Apotheken verlangt. Sie werden gewöhnlich auf die Weise bereitet, daß man die Milch, die vor 6—10 Stunden gemolken worden, vom Rahm befreit und dann aufsieden läßt. Auf jedes Maaß oder auf 2 Civilpfunde Milch wird dann entweder ½ Loth gepulverter Weinstein, oder 1 Loth verdünnte Essigsäure, ½ Loth Citronensaft, 1 Loth Tamarindenmark, 6 Loth säuerlicher Wein, oder ½ Loth Alaun zugesetzt. Man lasse alsdann die Milch einigemal aufwallen, seihe sie durch ein Tuch, um den geronnenen Käse abzusondern und lasse die Molken erkalten. Ist die Molke noch nicht ganz hell, so wird ihr das zu Schaum geschlagene Weiße von 2 oder 3 Eiern zugesetzt, und sie damit unter stetem Rühren zum Aufsieden gebracht. Dann wird die Molke nochmals durchgegossen, und dieß so oft wiederholt,

Digitized by Google

bis sie ganz klar geworden ist. Hat man bei der Absonderung der Molke nicht zu viel Säure oder saures Salz zugesetzt, so wird die Molke nie sauer seyn; indessen erfordert doch die Milch bald mehr, bald weniger Säure, um allen Käsestoff fahren zu lassen. Die überschüssige Säure läßt sich durch Austerschalenpulver wegnehmen. Die durch Lab zum Gerinnen gebrachte Milch hat einen süßen Geschmack. Hoffmanns süße Molken entstehen, wenn man die Milch im Wasserbade bis zur Trockne eindickt und dann den Rückstand mit Wasser auszieht. Das Wasser löst aus dem Milchextract den Milchzucker und die auflöslichen Salze auf, während die Fett- und Käsetheilchen, nebst den andern schwer- oder unlöslichen Salzen zurückbleiben. Beim Abdampfen der Milch unter Luftzutritt bedeckt sie sich mit einer Haut, die aus mit Erdsalzen verbundenem Käsestoff besteht, nach deren Wegnahme sich bald eine neue bildet, und die Milch gerinnt dann bei einem gewissen Concentrationsgrade. Das oben erwähnte nach Malbée's Vorschrift bereitete Milchextract wird daher auch ausgeschiedene Käsetheilchen enthalten.

Der Käsestoff (Caseum) ist ein einfacher organischer Stoff, der sich hauptsächlich in der Milch der Säugethiere findet, dann auch in der Galle, dem pancreatischen Safte u. s. w. vorzukommen scheint. Er scheidet sich aus der abgerahmten Milch binnen 48 Stunden freiwillig aus, wenn diese einer Temperatur von ungefähr 18° ausgesetzt wird. Diese Ausscheidung erfolgt durch die in der Milch unter Luftzutritt erzeugte Milchsäure. Daß die Abscheidung des Käsestoffs aus der Milch auch durch Säuren und andere Stoffe bewirkt werden kann, ist schon bei Beschreibung der Eigenschaften der Milch erwähnt worden. Er erscheint dabei in Gestalt eines Coagulums und gewöhnlich in Verbindung mit der fällenden Substanz und ist in Wasser unauflöslich. Der durch Säuren gefällte saure Käse kann durch Waschen mit Wasser von der Säure größtentheils befreit werden und ist im frischen Zustande eine weiße, elastische und fadenziehende, leicht zusammenballende, noch mit etwas Butter gemengte Substanz, die frischer Käse genannt wird, gegen 80 PC. Wasser enthält, und in heißem Wasser löslich ist. Der durch Chromsäure gefällte Käsestoff bildet ein dottergelbes Gerinnsel, das sich in Alkalien, Phosphors. und Essigs. auflöst.

Der Käsestoff läßt sich im reinen Zustande darstellen, wenn man nach Berzelius den mit verdünnter Schwefelsäure aus der Milch gefällten Käse nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser und Auspressen mit kohlensaurem Baryt und Wasser digerirt, wo der von der Säure getrennte Käsestoff sich in Wasser auflöst und durch gelindes Abdampfen erhalten werden kann. Um allen Baryt gänzlich zu entfernen, löst man ihn in kochendem Alkohol auf und verdampft die noch heiß filtrirte Auflösung zur Trockne. Braconnot (Ann. de Ch. et de Ph. XLIII. 337) gibt zur Darstellung des reinen Käsestoffs folgende Vorschrift: Frischer Käse wird, um alle darin enthaltenen fremden Materien auszuziehen, mit wenig Wasser gekocht, und die gekochte, sehr zusammengeschrumpfte Masse mit kochendem Wasser gut ausgewaschen. Zu 500 Th. dieses ausgepreßten und zerschnittenen Käses werden 12 Theile 2fach

kohlensaures Kali und eine hinreichende Menge Wassers gesetzt und so lange gekocht, bis die Auflösung, wobei Entwicklung von Kohlensäure erfolgt, vor sich gegangen ist. Die Flüssigkeit ist von schleimiger Beschaffenheit, röthet Lakmus und gibt, im Wasserbade unter beständigem Umrühren abgedampft, eine sich in Fäden ziehende Masse, die man in Gestalt einer Haut auf ein Haarsieb ausspannen und, wie Leim, trocknen kann. Diese Masse ist nach Braconnot käsesaures Kali, indem er den Käse als eine Säure ansieht. Um daraus den Käsestoff abzuscheiden, löst man sie in Wasser auf, wo sich noch ein Antheil Butter auf der Flüssigkeit schwimmend abscheiden wird, und versetzt letztere, nachdem sie gehörig geklärt worden ist, mit ein wenig Schwefelsäure. Das entstandene Coagulum (schwefels. Käsestoff) wird nun gewaschen, mit Wasser und nur mit so viel kohlens. Kalilösung versetzt, als zu seiner völligen Auflösung kaum hinreicht, worauf man die klare Lösung mit ihrem gleichen Volumen Alkohol vermischt, nach 24 Stunden durch ein dichtes Tuch gießt, auf welchem Butter, etwas Käse und schwefelsaures Kali zurückbleibt, und das Filtrat in gelinder Wärme im Wasserbade zur Trockne verdampft.

Der reine Käsestoff ist im trocknen Zustande eine farblose oder gelbliche, harte, durchsichtige, arabischem Gummi sehr ähnliche, geschmacklose Substanz, die sich im Wasser leicht auflöst und eine der Gummilösung ähnliche Auflösung darstellt. Beim Verdampfen seiner Auflösung entstehen auf der Oberfläche derselben weiße Häutchen, die unveränderter Käsestoff sind und sich wieder im Wasser auflösen. (Die beim Erhitzen der Milch sich bildenden Häutchen sind nur deshalb im Wasser unlöslich, weil sie eine unlösliche Verbindung von Käse mit alkalischen Erden darstellen.) Die concentrirte wässerige Käsestofflösung verdirbt bald und riecht sodann nach altem Käse, wird faul und ammoniakalisch. In nicht zu sehr verdünntem Zustande wird die Käseauflösung von allen den Substanzen gefällt, welche ihn auch aus der Milch abscheiden; salpetersaures Queckſilberoxyd fällt den Käsestoff aus der Milch weiß, der weiße Niederschlag nimmt aber nach einiger Zeit eine rothe Farbe an. In kaltem Alkohol ist der Käsestoff nur wenig löslich; wird er mit Alkohol übergossen, so nimmt er eine weiße Farbe an und erhält ein dem geronnenen Eiweißstoff ähnliches Ansehen. Der abgegossene Alkohol wird jedoch von Galläpfeltinktur getrübt und läßt beim Verdampfen etwas Käsestoff zurück. In kochendem Alkohol ist er bei weitem löslicher, die Lösung trübt sich beim Erkalten und ein Theil Käse scheidet sich in Flocken aus. Nach dem Verdampfen der alkoholischen Auflösung bleibt der Käsestoff mit seinen vorigen Eigenschaften zurück. Starker Alkohol bringt die wässerige Lösung des Käses durch Wasserentziehung zum Gerinnen. Die alkoholischen Lösungen des Käsestoffs werden durch Säuren nicht gefällt, und die im Wasser unlöslichen Verbindungen desselben mit Säuren lösen sich in Alkohol auf. In verdünntem Alkohol ist er in reichlicher Menge auflöslich, wodurch man ihn auch leicht von Fett, Salzen und anderen Stoffen mehr befreien kann. In Äther ist er unlöslich, kann also von anhängendem Fett durch denselben gereiniget werden. Kalte Kali- oder Natronlauge, auch Ätzammoniak löst

Digitized by Google

sowohl den feuchten, als trocknen Käseſtoff auf; beim Erhitzen mit den Löſungen der fixen Alkalien entwickelt ſich Ammoniak und in der Flüſſigkeit hat ſich Schwefelalkalimetall gebildet, indem ſich bei Zuſatz einer Säure der Geruch nach Schwefelwaſſerſtoffgas zu erkennen gibt. Der Käseſtoff bildet mit den Alkalien gleichſam käſeſaure Salze. Selbſt mit geringen Mengen Erde gibt er auflösliche Verbindungen. Eine ſolche Verbindung von Käseſtoff mit Kalkerde ſcheint in der Milch enthalten zu ſeyn, in welcher auch eine lösliche Verbindung von Käseſtoff mit phosphorſaurer Kalkerde vorkommt, welche beim Gerinnen der Milch niederfällt und welche die nährende Kraft derſelben, beſonders rückſichtlich der Bildung und des Wachsthums der Knochen der Neugebornen, bedeutend zu erhöhen ſcheint. Auch die Auflöſungen der kohlenſauren Alkalien, wenn ſie nicht zu ſehr verdünnt ſind, löſen den noch etwas feuchten Käse auf; der getrocknete wird zwar von ihnen erweicht, aber nur in geringer Menge aufgelöſt. Säuren (ſelbſt die Kohlenſäure der Luft) fällen ihn wieder aus der alkaliſchen oder alkaliſch-erdigen Löſung, vereinigen ſich aber zugleich mit demſelben zu meiſtens unlöslichen Verbindungen, in welchen er gleichſam die Rolle einer Baſis übernommen hat. Concentrirte Mineralſäuren löſen den Käseſtoff unter Zerſetzung auf; ſeine Auflöſung in Vitriolöl wird durch Waſſer gefällt. Salpeterſäure löſt den mit Lab gefällten Käſe mit gelber Farbe auf; Salzſäure färbt ihn allmählig blau und löſt ihn ebenfalls, jedoch nur langſam, auf. Die verdünnten Mineral-Säuren fällen die wäſſerige Käſelöſung, wie ſchon erwähnt worden iſt, zu einer ſauren, unlöslichen Verbindung, die, von dem Überſchuß der Säure durch Waſchen mit Waſſer befreit, ſich in heißem Waſſer auflöſt, aber durch Zuſatz von mehr Säure wieder gefällt wird. Durch Eſſigſäure wird zwar der Käseſtoff aus ſeiner Löſung im Waſſer niedergeſchlagen; er löſt ſich aber in einer größern Menge Eſſigſäure langſam wieder auf. Trockner Käseſtoff quillt anfangs in concentrirter Eſſigſäure gallertartig auf und löſt ſich dann mit Hülfe der Wärme und des Waſſers auf. Friſch ausgepreßter Käseſtoff in einem Glaskolben im Marienbad erhitzt, wird weich und ſchmilzt dann völlig, ein homogenes Ganze bildend, wobei er ſeine Farbe nach und nach verliert und nach dem Erkalten zu einer durchſichtigen, hornähnlichen, zerreiblichen Maſſe geſteht. Bei der trocknen Deſtillation gibt er ein braunes, trübes, ſtinkendes Waſſer, welches kohlenſaures und eſſigſaures Ammoniak enthält, ein braunes, concretes, unerträglich ſtinkendes, brenzliches Öl, feſtes kohlenſaures Ammoniak und eine Menge Gasarten, beſtehend aus kohlenſaurem Gas, Kohlenoxydgas, Kohlenwaſſerſtoffgas und Schwefelwaſſerſtoffgas. Der trockne Käseſtoff, in verſchloſſenen Platintiegeln geglüht, verkohlt ſich unter wenig Aufblähen und einem Geruch nach brennendem Horn; die ſich entwickelnden Gasarten entzünden ſich mit heller Flamme und Rücklaſſung einer 14 bis 15 PC. betragenden, ſchwierig einzuäſchernden Kohle, welche noch die Form des verbrannten Käseſtoffs, eine trübe, ſchwarze Farbe und wenig Metallglanz hat. Bei der Einäſcherung bleiben 6,5 PC. Aſche, welche nach Berzelius phosphorſauren Kalk, phosphorſaure Bittererde, wenig freien

Digitized by Google

Kalk und kein Eisen enthält, von welchen letzteres jedoch Schübler in 100 Th. Asche 1,4 als phosphorsaures Eisen gefunden haben will. Berzelius nimmt an, diese Bestandtheile der Asche seyen nicht als solche im Käse enthalten, sondern in Gestalt von Calcium, Magnesium und Phosphor der organischen Verbindung angehörend; diese Elemente verwandelten sich erst beim Verbrennen in Kalk, Magnesia und Phosphorsäure; daher komme es auch, daß beim Fällen des Käses aus seiner wässerigen Lösung durch überschüssige Säure dieselbe nichts von diesen Materien entziehe, und der Niederschlag beim Verbrennen dieselbe Asche gebe; concentrirte Salzsäure entziehe allerdings Kalk, Magnesia und Phosphorsäure, weil sie zersetzend wirke. — Schübler hat hiemit übereinstimmende Beobachtungen gemacht, wonach auch die Kohle des Käsestoffs (und der thierischen Substanzen überhaupt) vielmehr eine chemische Verbindung des Kohlenstoffs mit Phosphor und Erdmetallen, als mechanische Mischung mit phosphorsauren Erden zu seyn scheint. Er pulverisirte die durch wiederholtes Glühen schon halb in Asche verwandelte Kohle so fein, als möglich, und kochte sie in Königswasser so lange, bis dieses nichts mehr von schon gebildeter Asche auflöste; die übrigbleibende schwarze feine Kohle bildete aber dessenungeachtet wiederum Asche derselben Art, sobald sie aufs neue der Glühhitze ausgesetzt ward. Der reine Käsestoff besteht aus 7 At. Kohlenstoff, 10 Wasserstoff, 8 Sauerstoff, 2 Stickstoff und ? Schwefel. Das von Braconnot sogenannte käsesaure Kali, welches man auf die oben angezeigte Weise im unreinen Zustande erhält, und welches sich trocken unverändert aufheben läßt, kann nicht nur als Nahrungsmittel dienen, sondern gibt auch einen vortrefflichen Kitt; denn es haftet an Glas und Porcellan so stark, daß, wenn es darin eingetrocknet wird, und man es daraus loszubrechen versucht, es von der Oberfläche Stücke von Porcellan oder Glas mitreißt. Auch ist es das beßte Leimungsmittel um Etiquetten auf Flaschen zu befestigen; seine Auflösung wird zu diesem Zweck auf Papier gestrichen, dasselbe getrocknet, und aus diesem Papier werden alsdann Etiquetten geschnitten. Nachdem diese auf der reinen Seite beschrieben sind, befeuchtet man die andere gelinde, die sich nun sogleich aufkleben läßt. Außerdem kann es noch in vielen Fällen gebraucht werden, wo man sonst Hausenblase anwendet. So eignet es sich vortheilhaft zur Klärung von Flüssigkeiten, z. B. Zuckerauflösung, Weinen und dergl.; seine Auflösung läßt sich mit der zu klärenden Flüssigkeit vermischen, und setzt man alsdann ganz wenig Gyps in Pulverform hinzu und erwärmt gelinde, so gesteht die ganze Masse, und das Coagulum zieht sich bald zusammen, so daß die Flüssigkeit vollkommen klar abfließt.

Schübler stellte unter dem Namen Zieger eine eigenthümliche Substanz auf, die er als ein Mittelding zwischen Eiweiß und Käsestoff betrachtete; er schied dieselbe aus der heißen, vom Käse durch Lab bereits geschiedenen Molke durch hineingetröpfelte Essigsäure, als eine weiße, gallertartige, beim Trocknen graulichweiß und undurchsichtig werdende Masse. Der Zieger ist aber vom Käsestoff nicht verschieden, sondern ein Käse, der durch Lab nicht

Digitized by Google

coagulirt wurde, in der freien Milchsäure aufgelöst geblieben war und nun erst durch überschüssige Essigsäure gefällt wurde.

Der frische Käse nimmt, im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, bald einen widrigen Geruch und scharfen Geschmack an, sich in alten Käse umwandelnd, wobei die von Proust entdeckte Käsesäure (eine Verbindung aus den Fettsäuren), Fleischextract und Käseoxyd gebildet werden. Letzteres, welches sich bei Zersetzung des Klebers unter Wasser erzeugt, ist eine weiße, lockere, schwammige, fettig anzufühlende, geschmacklose Substanz, welche sich in kaltem Wasser und Alkohol nur schwer, in heißem Wasser aber leicht auflöst, und aus dieser Lösung in Dendriten und seidenglänzenden Nadeln krystallisirt. Braconnot nannte es Aposépedin (von ἀπο und σηπεδων d. i. durch Fäulniß gebildet). Über dessen Darstellung und weiteres Verhalten s. Fechners Repertorium der organischen Chemie 2. B. 1. Abth. S. 341.

Die vorzüglichste Anwendung, welche man von dem käsigen Bestandtheil der Milch macht, ist zur Bereitung der Käse. Der Käse wird aber um so vorzüglicher, je mehr er vom Rahm oder der buttrigen Substanz enthält, daher es bei seiner Bereitung sehr darauf ankommt, ob er aus abgerahmter oder unabgerahmter Milch getrennt wird. Da, wo die Bereitung des Käses aus abgerahmter Milch geschieht, läßt man das Gerinnen derselben durch bloßes Stehen in der Wärme vor sich gehen, ohne Lab hinzuzusetzen; bei der unabgerahmten Milch dagegen wird das Gerinnen durch getrockneten Kälbermagen (Lab), den man in die Milch taucht oder auch mit Wasser anbrüht und der Milch zusetzt, bewirkt. Ehe der Käse den pikanten Geschmack erhält, muß er eine Art Gährung erleiden; er wird daher an einen kühlen Ort gebracht und mit Salz bestreut, und damit die Gährung nicht zu weit fortschreitet, so sucht man ihr dadurch Einhalt zu thun, daß man die Oberfläche der Käse von Zeit zu Zeit abschabt. Durch diese Gährung wird der Käse fettig und ölicht, es bildet sich Käseoxyd, das sich mit dem zu gleicher Zeit entstehenden Ammoniak verbindet und mit dem ebenfalls sich erzeugenden essigsauren Ammoniak und einer dem Fleischextract ähnlichen Substanz den scharfen gewürzhaften Geschmack des Käses bedingt. Ein anderer Theil des Ammoniaks bildet mit entstandenen Fettsäuren eine Art Seife und zugleich entwickelt sich auch kohlensaures Gas, von welchem die Poren oder Augen herrühren, mit welchen guter Käse angefüllt ist. Der Käse wird sehr verfeinert und ihm die gelbe Farbe durch die ganze Masse ertheilt, wenn man ihn an einen kühlen und feuchten Ort einige Zeit hinstellt und ihn in mit Essig oder Wein befeuchtete Leinwand einwickelt. Hat er dann den gehörigen Grad der Schärfe erlangt, so wird er auf Bretter an einen Ort gebracht, wo er weder zu wenig, noch zu viel austrocknen kann, wozu sich trockne luftige Gewölbe oder trockne Felsenkeller am besten eignen. — Ist der Käse zu alt geworden, oder ist die Gährung zu weit vorgerückt, so hat er eine zu große Schärfe erlangt und das Ammoniak waltet dann vor. Guter Käse schmilzt bei einer mäßigen Wärme; schlechter Käse hingegen trocknet aus, wenn er erwärmt wird, schrumpft zusammen und verhält sich ganz so,

Digitized by Google

wie brennendes Horn. Diese Verschiedenheit im Verhalten rührt davon her, daß ersterer aus einem butterhaltigen Käsestoff, letzterer aber aus dem aus abgerahmter Milch geschiedenen bereitet wurde. Von dem verschiedenen Verfahren, welches übrigens in verschiedenen Ländern bei Bereitung des Käses befolgt wird, hängen auch die Varietäten ab, welche die verschiedenen Käsearten in Geruch, Geschmack, Farbe, Dauer u. s. w. darbieten. Auf den Geruch und Geschmack des Käses sollen auch nach Boucharlat (Journ. de pharm. 1833 Sept. S. 457) die zu seiner Bereitung gebrauchten Gefäße Einfluß ausüben; denn in metallenen Gefäßen aufbewahrter Käse enthielt nach 2 Wochen die ammoniakalischen Produkte in vorwaltendem Verhältnisse.

Die Butter wird bei den thierischen Fetten noch besonders abgehandelt werden.

Die Milchsäure (Acidum lacticum) ist theils frei, theils an Alkalien gebunden im menschlichen und thierischen Organismus sehr verbreitet, sowohl in den festen Theilen, z. B. Fleisch, als besonders in den Flüssigkeiten (Milch, Blut, Harn ꝛc.) desselben. Erzeugt wird die Milchsäure durch schleimige und saure Gährung, und ist daher in der sauer gewordenen Milch in weit größerer Menge enthalten, als in der frischen. Sie ist indessen nicht dem Thierreich ausschließlich eigen, sondern wird auch in dem gegohrnen Runkelrübensaft angetroffen, so wie in den in schleimige Gährung gerathenen Aufgüssen der mehligen Samen (Reißsäure), im Sauerteig, der sauergewordenen Mandelmilch u. a. m. Am leichtesten gewinnt man die Milchsäure nach Mitscherlich (d. Lehrbuch der Ch. I. S. 450,) wenn man die auf ⅛ ihres Gewichts abgedampften und filtrirten Molken durch Fällen mit Kalkerde von der Phosphorsäure befreit, die überschüssig zugesetzte Kalkerde aus der von der gefällten phosphors. Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit durch Sauerkleesäure ausscheidet, dann nochmals filtrirt, das Filtrat zur Syrupsdicke verdampft und die Milchsäure mit Alkohol auszieht, wobei der Milchzucker zurückbleibt. Aus der dekantirten geistigen Flüssigkeit entfernt man durch Abdampfen den Alkohol, löst die rückständige Säure im Wasser auf und bildet durch Digeriren der Auflösung mit kohlensaurem Bleioxyd milchsaures Bleioxyd, welches man, nachdem die Flüssigkeit filtrirt worden ist, durch Fällen mit Zinkvitriollösung mittelst Zersetzung durch doppelte Verwandtschaft in milchsaures Zinkoxyd verwandelt, das aufgelöst bleibt, während das gleichzeitig entstandene schwefelsaure Blei zu Boden sinkt. Die filtrirte Auflösung wird alsdann bis zur Salzhaut verdampft und das erhaltene milchsaure Zinkoxyd, welches im Wasser ziemlich schwer löslich ist, durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Hierauf löst man die reinen Krystalle im Wasser, zerlegt die Auflösung durch Barytwasser, wo milchsaure Baryterde aufgelöst bleibt, das Zinkoxyd aber niederfällt, filtrirt die Salzlauge ab, setzt so viel verdünnte Schwefelsäure hinzu, daß alle Baryterde als Schwerspath ausgeschieden wird, trennt denselben durch ein Filtrum und verdunstet die Auflösung der reinen Milchsäure bei gelinder Wärme durch Syrupsconsistenz. Sie stellt dann eine wasserhelle, geruchlose, aber äußerst sauer schmeckende Flüssig-

Digitized by Google

keit dar, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, sich in allen Verhältnissen im Wasser und Alkohol löst, im Äther aber nur in geringer Menge löslich ist und durch Behandlung mit siedender Salpetersäure in Kleesäure verwandelt wird. Phosphorsaurer Kalk der Knochen löst sich in dieser Säure rasch auf, so daß es wahrscheinlich ist, daß in der Milch der phosphorsaure Kalk nicht allein in der Käsesubstanz, sondern auch zum Theil in der Milchsäure aufgelöst enthalten ist. Wird die reine Milchsäure von Syrupsconsistenz allmählig erwärmt, so wird sie dünnflüssig; dann färbt sie sich und gibt außer brennbaren Gasen, Essigs.? und kohligem Rückstand eine große Menge einer weißen, festen, sublimirten Säure, welche, zwischen Löschpapier ausgepreßt, in kochendem Alkohol gelöst, beim Erkalten der Lösung in weißen, schwach sauer schmeckenden bei 107 schmelzbaren und bei 250 sublimirbaren Krystallen erscheint. Diese sublimirte Milchsäure ist in Wasser fast unlöslich; wird aber bei länger fortgesetztem Kochen mit demselben wieder in die gewöhnliche Säure umgewandelt und zerfließt auch bei längerem Verweilen in feuchter Luft. Sie ist von der gewöhnlichen Milchsäure nur dadurch verschieden, daß die letztere 2 At. Wasser enthält. Die Milchsäure besteht, wie sie im milchsauren Zinkoxyd enthalten ist, aus 6 At. Kohlenstoff, 10 Wasserstoff, 5 Sauerst., außerdem aber aus 6 At. Kohlenstoff, 12 Wasserstoff, 6 Sauerstoff (enthält folglich 1 At. Hydratwasser). Die sublimirte Säure dagegen ist zusammengesetzt aus 6 Kohlenstoff, 8 Wasserst., 4 Sauerst., ist demnach als wasserfreie Säure zu betrachten. Die sublimirte S. hat man als solche noch nicht mit den Basen verbinden können; die zerflossene oder die flüssige Säure bildet aber mit Basen in Wasser und Alkohol leicht lösliche, milchsaure Salze, von denen aber bis jetzt eben so wenig, als von der reinen Säure medizinische Anwendung gemacht worden ist, obgleich sich erwarten läßt, daß diese Verbindungen in manchen Fällen wirksame Heilmittel gewähren dürften.

Scheele (d. sämmtl. phys. und chem. Werke B. 2. S. S. 249) entdeckte die Milchs. im Jahr 1780, obwohl er sie nicht vollkommen rein dargestellt hatte; Bouillon Lagrange (Gehl. n. Journ. d. Chemie B. 4. S. 560) suchte zu zeigen, daß sie aus Essigsäure und einer thierischen Materie bestehe. Berzelius zeigte jedoch (Schw. Journ. f. Chem. u. Ph. B. IX. S. 375 B. X. S. 142), daß sie auch ferner als eine eigenthümliche Säure anzusehen sey, und suchte später (Lehrb. d. Ch. B. IV) ihre Eigenthümlichkeit hauptsächlich dadurch zu beweisen, daß, wenn man über erhitzte Essigsäure Ammoniakgas leitet, alle Säure als essigsaures Ammoniak fortgeleitet wird, daß aber, wenn man das Gas über erhitzte Milchsäure gehen läßt, kein essigsaures Ammoniak entsteht, was doch hätte geschehen müssen, wenn Essigsäure vorhanden gewesen wäre. Raspail (d. nouveau syst. de ch. org. p. 351) nimmt die Eigenthümlichkeit der Milchsäure aufs neue in Anspruch, behauptend, daß sie nichts Anderes sey, als eine Verbindung von Eiweiß mit Essigsäure, von denen letztere das Eiweiß in Alkohol löslich macht, und ihrerseits durch das Eiweiß mehr Fixität erhält. Er ließ Eiweiß mit rect. Essigs. digeriren, filtrirte die coagulirten Krumen von flüssigen Theilen

Digitized by Google

ab und ſetzte dann dieſe Behandlung ſo lange fort, bis das längſte Sieden in der Flüſſigkeit kein Coagulum mehr hervorbrachte. Die Flüſſigkeit hatte nach 6 Stunden noch ihre vorige Acidität und hinterließ nach gehöriger Concentration beim freiwilligen Abdampfen auf einer Glasplatte eine ſaure, krumige, ſchwach deliqueſcirende Subſtanz, welche ſich gleichmäßig in W. und in Alkohol auflöſte und durch Abdampfung ganz mit denſelben Characteren wieder erſchien. Da Raspail unterlaſſen hat, den von Berzelius angegebenen Verſuch zu machen, Ammoniakgas über ſeine Säure ſtreichen zu laſſen, welches dann keine Eſſigſäure hätte fortführen dürfen, ſo kann auf ſeine Verſuche kein großes Gewicht gelegt werden.

Die Pflanzenmilch wird erhalten, wenn man Mandeln, Wallnüſſe, Bucheln, Hanf, Mohn und andere ölige Samen zum Teige zerſtößt, dieſen alsdann mit mehrerem Waſſer nach und nach untereinander rührt und durch ein Tuch laufen läßt. Die durchlaufende Flüſſigkeit hat die größte Ähnlichkeit mit der thieriſchen Milch, und wenn ſie 18—24 Stunden ruhig ſtehen bleibt, ſo ſcheidet ſich ein fetter öliger Theil oben auf ſchwimmend ab, und die unter dieſem ſtehende Flüſſigkeit iſt ſauer geworden. Der ölige Theil iſt in der Pflanzenmilch mittelſt eines eigenthümlichen Stoffes, des Emulſins, ſuſpendirt, von welchem ſich das Öl in der Ruhe und noch ſchneller in der Wärme trennt, indem das Emulſin gerinnt und nur wenig davon aufgelöſt bleibt. Dieſes Gerinnen des Emulſin bringen auch Säuren, Alkohol und andere Subſtanzen hervor, und ſetzt man Mandelmilch der Siedhitze aus, ſo findet Coagulation des Emulſins in Krumen ſtatt und die abfiltrirte Flüſſigkeit läßt dann auf Zuſatz von Eſſigſäure noch etwas Emulſin fallen. Man erhält daſſelbe nach L. Gmelin aus den durch Auspreſſen vom Öl größentheils befreiten Samen (dem Ölkuchen) durch Behandeln mit kaltem Waſſer. Seine wäſſerige Löſung gerinnt noch unter der Siedhitze, wie Eiweiß, aber nur zum Theil, indem etwas Emulſin gelöſt bleibt. Nach Robiquet und Charlard gerinnt die wäſſerige Löſung der durch Äther und Alkohol völlig erſchöpften Mandelkleie nicht; ſie trübt und verdickt ſich aber beim Erkalten, wie Kleiſter; Schwefelſäure fällt die wäſſerige Löſung (wie die Käſelöſung); der Niederſchlag löſt ſich aber beim Digeriren mit kohlenſ. Baryt und Waſſer nicht wieder auf. Eſſigſ. ſchlägt die Löſung nieder. Das ſäurehaltige Emulſin iſt in ſäurehaltigem Waſſer leichter löslich, als in reinem. Alkalien löſen das geronnene Emulſin leicht auf und werden dadurch etwas abgeſtumpft. Die alkaliſche Löſung wird durch Säuren im Überſchuß gefällt. Alkohol macht die wäſſerige Löſung ebenfalls gerinnen. Das Emulſin ſcheint zwiſchen dem Käſeſtoff und dem Eiweißſtoff mitten inne zu ſtehen.

Lithium. Lithiummetall.

Mit dieſem Namen bezeichnet man die metalliſche Grundlage eines Alkali, welches Arfwedſon im Jahr 1817 entdeckte. Dieſes Alkali, Lithion

Digitized by Google

genannt, findet sich bloß im unorganischen Reiche in einigen Mineralien, wie z. B. im Petalit, Lepidolith, dann in einigen Mineralquellen, wie im Karlsbader, Franzbader, Pyrmonter Wasser, in welchen es jedoch nur in äußerst geringer Menge angetroffen wird. Es kommt in seinen Eigenschaften mit den übrigen Alkalien überein und macht den Übergang von diesen zu den alkalischen Erden, ist aber nur als Hydrat bekannt. Dieses wird aus dem kohlensauren Lithion durch Zerlegung der kochenden kohlensauren Lithionlösung mit Kalkerdehydrat, durch Filtriren und Abdampfen der Lauge als eine salzähnliche Masse erhalten, welche in der Hitze leicht schmilzt, eine weiße Farbe besitzt, im Bruche krystallinisch erscheint, feuerbeständig ist, an der Luft nicht zerfließt, aber Kohlensäure anzieht, einen ätzenden alkalischen Geschmack hat und sich in Wasser und Alkohol, doch weniger leicht als das Kali und Natrum auflöst. Das Lithionhydrat und sogar das kohlensaure Lithion greifen den Platintiegel stark an, so daß man sich zur Schmelzung desselben nur des Silbertiegels bedienen kann. Die Lithionsalze sind den Natrumsalzen sehr ähnlich, farblos, alle in Wasser auflöslich und von denselben nur darin verschieden, daß sie leichter schmelzbar sind, daß kohlensaures und phosphorsaures Kali und Natrum in ihren concentrirten Lösungen schwerauflösliche Niederschläge hervorbringen, daß ihre Auflösung in Alkohol mit purpurrother Flamme brennt, und daß sie die Löthrohrflamme roth färben. Weinsteins. und Platinauflösungen geben damit keine so schwerlöslichen Verbindungen, wie mit den Kalisalzen. Nach Scholz erhält man das kohlensaure Lithion aus dem mährischen Lepidolith in beträchtlicher Menge, indem man die durch Digestion des Lepidolithpulvers mit Schwefelsäure gebildeten, bis zur Trockne abgedampften schwefelsauren Salze mit ⅓ Kohlenpulver zusammenreibt, mit etwas Terpentinöl zu Kugeln formt und diese nach dem Trocknen in einem Kohlentiegel mit Kohlenpulver bedeckt, anhaltend glüht. Die erhaltene Masse besteht aus unlöslichen Schwefelmetallen, dem Schwefellithium und Schwefelkalium; das erstere im hohen Grade pyrophorisch und im Wasser, so wie das Schwefelkalium, leicht löslich. Beide Schwefelkaliummetalllösungen werden hierauf durch Zusatz von kohlens. Ammoniak zersetzt, das Schwefelammonium abdestillirt und das in der Retorte rückständige kohlensaure Salzgemisch zur Trockne abgedampft. Durch Aussüßen des zu Pulver zerriebenen Salzes mit kleinen Portionen kalten Wassers wird das kohlensaure Kali weggenommen und das kohlensaure Lithion bleibt zurück. Das kohlensaure Lithion ist weiß, schmilzt bei schwacher Glühhitze und gesteht beim Erkalten zu einer schmelzartigen oder krystallinischen Masse; es schmeckt schwach, aber deutlich alkalisch und macht geröthetes Lakmus blau. Aus seiner Auflös. schießt es beim langsamen Verdunsten in kleinen, an der Luft fatiscirenden Prismen an. Das geschmolzene Salz löst sich schwer in Wasser; leichter ist das gepulverte, besonders in heißem Wasser löslich. 1 Theil kohlensaures Lithion bedarf 100 Th. kaltes Wasser zur Auflösung; seine Auflösung in 1000 Th. reagirt aber noch alkalisch. In kohlens. Wasser ist es in größerem Verhältniß auflöslich. In Alkohol ist es unauflöslich. Es tritt seine Kohlensäure

Digitized by Google

an Baryt und Kalk ab; es zerſetzt die Ammoniak-, Kalk-, Bittererde-, Alaunerde-, Eiſen-, Kupfer- und Silber-Salze. Gegen blankes Kupfer verhält es ſich ganz indifferent und läßt ſich demnach ſowohl auf naſſem, als wie auf trocknem Wege in kupfernen Gefäßen behandeln. Bis jetzt iſt keine Lithionverbindung officinell.

Das Lithium wird auf galvaniſchem Wege erhalten; auf pyrochemiſchem Wege, durch Reduktion des Lithionhydrats mittelſt Kohle oder Eiſen, hat es noch nicht dargeſtellt werden können. In ſeinen Eigenſchaften kommt es ziemlich mit dem Kalium und Natrium überein; es hat aber nur eine einzige Oxydationsſtufe. Das Oxyd iſt die ſauerſtoffreichſte aller bekannten Baſen; es beſteht aus **44,36** Lithium und **55,44** Sauerſtoff.

Magnesia, Talcia. Magnesia, Bittererde. Talkerde.

Die Magneſia findet ſich im Mineralreich ziemlich häufig und zwar mit Kohlenſäure, Schwefelſäure, Salpeterſäure, theils im gelöſten, theils im feſten Zuſtande, dann auch mit Kieſelerde oder anderen Erden und andern Metalloxyden verbunden in mehreren Steinen, wie z. B. im Talk, Speckſtein ꝛc. Im organiſchen Reiche kommt ſie in dem Safte und den Samen vieler Pflanzen an Phosphorſäure oder an organiſche Säuren gebunden vor.

Zum Arzneigebrauch wird die Bittererde durch Glühen der officinellen kohlenſauren Magneſia dargeſtellt. Man fülle mit kleinen Stücken derſelben einen irdenen, nicht glaſurten Topf an, bedecke denſelben mit einem paſſenden Deckel, um das Hineinfallen der Kohlen zu verhüten, und erhitze den Topf in einem gut ziehenden Ofen allmählich bis zum ſtarken Glühen, wobei darauf zu ſehen iſt, daß nicht der obere Theil des Topfes weniger glühe, als der untere Theil; daher, wenn der Deckel abgenommen wird, ſich die obere Schicht bis in die Mitte vollkommen glühend zeigen muß. Man ſetze das Glühen ſo lange fort, bis eine aus der Mitte des Tiegels genommene Probe der geglühten Erde nicht mehr mit verdünnten Säuren aufbraust, worauf man das Feuer ausgehen läßt und nach dem Erkalten, die jetzt äußerſt leicht und locker gewordene Magneſia in gut verſchloſſenen Gläſern aufbewahrt. Am vortheilhafteſten geſchieht das Glühen der Magneſia, wenn man das damit gefüllte Gefäß dem Feuer eines Töpferofens oder Ziegelofens übergiebt. Das ſtarke Eindrücken der Magneſia in den Topf, das Einige vorſchreiben, taugt nichts; eben ſo wenig iſt der Vorſchlag Robinet's zu empfehlen, die Magneſia feucht ſtark zu preſſen und zu glühen, weil ſie dann weit ſchwerer ausfällt. Wenn der Topf, worin die Magneſia geglüht wird, nicht gut ausgebrannt iſt, ſo kann er die Magneſia an den Seiten eiſenroſtig machen; man muß daher gut gebrannte Geſchirre auswählen und ſie vorher mit weißem, gewaſchenem, trockenem Sand gut ausreiben.

Durch die Hitze wird die kohlenſaure Bittererde ihres Waſſers und ihrer Kohlenſäure beraubt, welche beide gasförmig entweichen und die Erde rein zurücklaſſen, die jetzt am Gewicht **55** PC. verloren hat. Außerdem ent-

Digitized by Google

weicht auch ein Theil der Erde selbst, die durch die Wasserdämpfe mit fortgerissen wird, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man den Tiegel einige Zeit unbedeckt läßt, wo man sehr deutlich aufsteigende Erdtheilchen bemerkt.

Die gebrannte Bittererde (Magnesia usta s. calcinata) stellt ein weißes, zart anzufühlendes Pulver dar von 2,8 sp. Gewicht. Sie ist geruch- und geschmacklos, zieht an der Luft nur sehr langsam wieder Kohlensäure an, ist selbst im Brennpunkt des Brennspiegels gänzlich unschmelzbar und vermindert die Leichtschmelzbarkeit anderer Erdgemenge. Sie reagirt mit Wasser befeuchtet, auf die gefärbten Papiere deutlich alkalisch und bildet in dieser Hinsicht den Übergang von den alkalischen Erden zu den eigentlichen Erden. Durch lange anhaltendes Reiben mit anderen schwereren Pulvern verliert sie einen Theil ihrer Leichtigkeit, daher sie nicht zu lange beim Mengen mit andern Substanzen gerieben werden darf. Wird sie mit Wasser zu einer Kugel geformt und stark geglüht, so wird sie leuchtend, wenn man sie im Dunkeln an warmes Eisen streicht. Von der Kalkerde unterscheidet sie sich schon dadurch, daß sie nicht gleich dieser ätzend ist, auch mit Wasser übergossen sich nicht erhitzt. Übergießt man 1 Theil gut gebrannter Magnesia in einer flachen Schale bei ungehindertem Luftzutritt auf einmal mit 3 bis 4 Theilen rauchender Vitriolsäure, sie dabei mit einer Glasröhre umrührend, so steigen, wie Westrumb (v. Crells chem. Ann. 1784. II. 402) zuerst beobachtet hat, plötzlich aus der Mischung erstickende, aber nicht schwefelichte Dämpfe auf, die Erde wird glühend, sprüht Funken und bricht öfters in volle Flammen aus. Concentrirte Salz- und Salpetersäure werden durch die plötzliche Entziehung ihres Wassergehalts bei gleicher Behandlung mit der Bittererde unter starker Erhitzung in Dämpfe verwandelt. Dieselbe Erscheinung bietet sie nach Westrumb mit Spießglanzbutter dar, wobei der Rückstand einen angenehmen Geruch entwickelt. Mit dem Wasser verbindet sich die Bittererde zu einem Hydrat, Talk- oder Bittererdehydrat, welches in der Natur in weißen glänzenden Schuppen krystallisirt vorkommt, nehmlich im Serpentin von Hoboken in Nordamerika und in Europa auf den Orkneyinseln bei Schottland. Künstlich wird es aus den Magnesiasalzen von den ätzenden fixen Alkalien und dem Kalkwasser ausgefällt, welches nach dem Auswaschen und Trocknen als ein weißes Pulver erscheint, zuweilen auch eine durchscheinende, lose, zusammenhängende Masse darstellt. Es ist, da es sich leichter in Säuren auflöst, als die gebrannte Magnesia, statt dieser als Arzneimittel vorgeschlagen worden.

Das Bittererdehydrat klebt schwach an der Zunge; das natürliche krystallisirte zieht keine Kohlensäure aus der Luft an, was indessen bei dem künstlichen wegen seiner Pulverform der Fall ist. In gelinder Hitze verliert es sein Wasser. Die reine Bittererde besteht aus 59,5 Magnesium und 40,5 Sauerstoff, ist demnach zusammengesetzt aus 1 At. Magnesium und 1 At. Sauerstoff. Das Hydrat hat noch ein 1 At. Wasser. Die Bittererde ist in kaltem Wasser etwas auflöslich, und zwar auflöslicher, als in kochen-

Digitized by Google

dem, verhält sich also in dieser Hinsicht der Kalkerde ähnlich. Nach Fyse werden 36,000 Th. kochenden Wassers erfordert, um 1 Th. gebrannte Bittererde aufzulösen, da sie sich hingegen in 5142 Th. + 12° R. warmen Wassers auflösen läßt und ein schwach alkalisch reagirendes Magnesiawasser liefert. Salmiakwasser löst das Bittererdehydrat auf und die mit Salmiak vermischten Magnesiasalze werden daher von den Ätzalkalien entweder gar nicht, oder nur unvollkommen gefällt. Von Alkalien wird die Bittererde weder auf nassem, noch trocknem Wege aufgelöst. Mit den Säuren bildet sie eigenthümliche Salze, die sich durch einen eignen bittern und unangenehmen Geschmack auszeichnen, weßhalb sie auch den Namen Bittererde erhalten hat. Nach den feuerbeständigen Alkalien und den alkalischen Erden hat sie die größte Verwandtschaft zu den Säuren, übertrifft in dieser Beziehung manchmal das Ammoniak, wiewohl sie umgekehrt auch von diesem zum Theil aus ihren Auflösungen niedergeschlagen wird. Aus dem Salmiak scheidet die Bittererde Ammoniak aus und entzieht auch dem kohlensauren Ammoniak einen Theil der Kohlensäure. Selbst wenn man einer gesättigten Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natrum so viel gebrannte Magnesia zusetzt, daß daraus ein dünnflüssiger Brei entsteht, wird Ätzkali frei, wie der Geschmack unverkennbar zeigt. Hier wird nach Berthollet durch die Masse ersetzt, was der Bittererde an der Verwandtschaftskraft abgeht. Die Auflösungen der Metallsalze, so wie die Salzlösungen der Pflanzenalkaloide werden von der Bittererde zersetzt. Die Bittererdesalze sind an der Luft theils beständig, theils zerfließlich, die meisten sind im Wasser auflöslich, ihre verdünnten Lösungen werden durch die feuerbeständigen wässerigen Alkalien und alkalischen Erden gefällt, und das ausgeschiedene Bittererdehydrat ist in einem Überschuß des Fällungsmittels nicht auflöslich. Das Ammoniak bildet mit der Bittererde gerne Doppelsalze. Das einfach kohlensaure Ammoniak fällt in concentrirter Lösung und im Überschuß alle Bittererde aus einer gesättigten Bittererdesalzlösung als kohlens. Bittererdeammoniak, welches in von kohlens. Ammoniak befreitem Wasser wieder löslich ist. Die zweifach kohlensauren Alkalien fällen die Bittersalzlösungen gar nicht, die einfach kohlensauren fixen Alkalien nur unvollständig, während saures Salz gelöst bleibt und erst bei fortgesetztem Sieden als kohlensaure Bittererde mit Bittererdehydrat verbunden niederfällt (s. Magnes. carbonic.) Das empfindlichste Reagens auf Bittererde ist das bassisch phosphorsaure Ammoniak (oder phosphorsaures Natrum mit kaustischem oder kohlensaurem Ammoniak vermischt), wodurch aus den Bittersalzlösungen, wenn es im Überschuß zugesetzt wird, alle Bittererde in Gestalt eines schwerauflöslichen krystallinischen Mehls (phosphors. Ammoniak-Bittererde) das sich auch auf die innere Fläche des Glases absetzt, niedergeschlagen wird. Durch salpetersaures Kobaltoxyd werden die Magnesiasalze vor dem Löthrohr schwach rosenroth gefärbt, wenn sie nicht zugleich eine fremde Basis enthalten. Von den andern Erden zeichnet sich die Bittererde hauptsächlich durch ihre Verbindung mit Schwefelsäure aus, welche ein leicht lösliches, neutrales bitteres Salz ist, wogegen die alkalischen Erden schwer oder fast unlösliche,

Digitized by Google

und die eigentlichen Erden süße, oder zusammenziehende Salze mit dieser Säure geben.

Die gebrannte Bittererde muß von Kalk, Kohlensäure, schwefelsauren Salzen und Chloriden frey seyn, sich daher in Säuren, ohne im mindesten zu brausen, leicht und vollkommen auflösen und an das damit gekochte Wasser keine salzigen Theile abgeben. Ein Kalkgehalt zeigt sich schon durch die deutliche alkalische Reaktion des mit der Magnesia geschüttelten Wassers; auch wird in der salpetersauren Auflösung der Magnesia, wenn Kalk vorhanden ist, durch sauerkleesaures Kali sauerkleesaurer Kalk niedergeschlagen, und beim Auflösen der Magnesia in verdünnter Schwefelsäure ein Rückstand von Gyps verbleiben. Bleibt beim Auflösen der Magnesia ein zwischen den Zähnen knirschendes Pulver zurück, so ist dieses Kieselerde. Schwefelsaure Salze, salzsaure Salze und kohlensaure Salze, werden beim Kochen der Magnesia mit destill. Wasser aufgelöst und durch Barytsalze und Silbersalpeter erkannt. Braust der durch Barytsalpeter hervorgebrachte Niederschlag mit Säuren auf, so war ein kohlensaures Alkali in der Magnesia enthalten. Horst fand in einer käuflichen Magnesia Selen, welches dann auch mit in die gebrannte Magnesia übergehen wird. Den möglichen Ursprung desselben hat Berzelius (Jahresb. 7. S. 127) nachzuweisen gesucht. Martius (B. Rep. 2. R. 1. B. S. 359) will die von Horst angegebenen Versuche nicht als genügend ansehen, indem das Selen in der Magnesia nur als hydroselenichtsaure Bittererde existirt haben könnte, und diese Verbindung in der Rothglühhitze das Selen verliert. Dieß ist aber nicht der Fall; denn nicht hydroselenichtsaure Bittererde (Selenmagnesium), sondern selensaure Bittererde müßte vorhanden gewesen seyn, die im basischen Zustande durch die geringste brennbare Einmengung beim Glühen roth wird. Daß übrigens auch die rothe Farbe der Magnesia von Eisenoxyd herrühren kann, daß sich sehr oft der Magnesia in kleiner Menge beigemengt befindet, hat Martius (am angef. Orte) gezeigt.

Die metallische Grundlage der Magnesia, das Magnesium (Talcium), wird, wie das Kalium durch Einwirkung der Electricität in Verbindung mit Quecksilber erhalten. Es kann auch aus dem Chlormagnesium durch Kalium dargestellt werden und zwar in Gestalt kleiner Metallkugeln, welche silberweiß, stark glänzend und hart sind, sich hämmern und feilen lassen, an der Luft unverändert bleiben, durch Erhitzen in derselben sich aber leicht entzünden und mit großem Glanz zu Oxyd (gebrannter Magnesia) verbrennen. In Wasser bleibt es ohne Veränderung; von Säuren wird es unter Entwicklung von Wasserstoffgas aufgelöst.

Schwefelmagnesium kann nicht durch Schmelzen der Bittererde mit Schwefel erhalten werden, wohl aber dadurch, daß man eine Auflösung von Bittersalz mit einer Auflösung von Schwefelbaryum vermischt, bis kein Niederschlag von Schwerspath mehr entsteht, wo die über demselben stehende Flüssigkeit Schwefelmagnesium aufgelöst enthält. Mit Chlor, Jod und Brom geht das Magnesium ebenfalls Verbindungen ein.

Digitized by Google

Malthum Hordei. Malz.

Das Malz wird aus dem rohen Getraidesamen, gewöhnlich aus Gerste bereitet. Man weicht diese in kaltem Wasser ein und läßt dieß 12 bis 24 Stunden darüber stehen, wobei die Gerste wegen Aufnahme von Wasser 47 PC. an Gewicht und 20 PC. an Umfang zunimmt, ungeachtet sie an das gelblich gewordene, sauer reagirende Weichwasser etwas Extractivstoff und Phosphorsäure aus den Hülsen abgegeben, sich auch etwas Kohlensäure entwickelt hat. Das dabei aufschwimmende, unreife, leichte Getraide, so wie die Unreinigkeiten werden abgeschöpft, das Wasser abgelassen, und das Aufgießen von frischem Wasser noch 2 oder 3 mal wiederholt, bis bei der Gerste die Spitzen nicht mehr stechen, und die Körner, über den Nagel des Daumens gebogen, sich leicht, doch so, daß der Kern ganz bleibt, enthülsen lassen. Nun wird die geweichte Gerste auf einen Haufen geschüttet, wo sie sich bald erhitzt und binnen 24 bis 30 Stunden kleine Ansänge von Wurzelfasern an den Körnern zum Vorschein kommen; die Gerste absorbirt dabei Sauerstoffgas und entwickelt Kohlensäure; durch öfteres Umschaufeln derselben in immer dünnere Lagen muß die Erhitzung gemäßigt werden. Wenn die Fasern sich so verlängert haben, daß der Graskeim hervorzubrechen beginnt, so muß nun das weitere Wachsen plötzlich dadurch unterbrochen werden, daß man das Malz schnell auseinander breitet, es fleißig umschaufelt, damit es sich abkühle und der Keim abgestoßen werde. Nachdem es völlig mürbe und so locker geworden ist, daß man damit als wie mit Kreide schreiben kann, so wird es durch noch dünneres Ausbreiten auf den Welkboden und tägliches 2maliges Umwenden entweder ganz an der Luft getrocknet, wo es den Namen Luftmalz (Malthum aëre siccatum) bekommt, oder es wird nur so weit abgetrocknet, daß man es in besonders eingerichteten Öfen auf die Darre bringen kann, wo es bei mäßiger Wärme getrocknet wird und dann Darrmalz (Malthum calore siccatum) heißt. Gutes, nach dem Trocknen durchs Fegen von den Wurzelfasern und Keimchen gereinigtes Malz muß eine schwachbräunlichgelbe Farbe haben, gehörig mürbe seyn, angenehm und nicht räuchericht riechen, von einem Ende bis zum andern ein weißes, lockeres, süßes Mehl enthalten, im Wasser nicht untersinken und, gequetscht mit kochendem Wasser aufgegossen, einen angenehm gewürzhaften, sehr süßen Auszug geben. Das Malzen hat zum Zweck, das in den Samenkörnern enthaltene Stärkmehl in Zucker umzuändern, welches durch den künstlich eingeleiteten Keimungsproceß dadurch bewirkt wird, daß der Kleber auf das Stärkmehl in der Art verändernd einwirkt, daß sich dieses in Zucker und in Gummi umändert, wobei der Kleber selbst zum Theil eine Modification erfährt, indem seine Wirksamkeit, Stärkmehl in Zucker umzuwandeln, sehr erhöht wird (durch Bildung von Diastase), daher er bei den nachfolgenden Processen in der Bierbereitung das im Malz übrige Stärkmehl nun um so leichter in Zucker verwandelt. Auch hat es allen Anschein für sich, daß sich das aus der Bierwürze abscheidende Ferment aus dem Kleber bildet. Der Keimungsproceß ist jedoch zur rechten Zeit zu unterbrechen, damit nicht wieder Zer-

Digitized by Google

setzung des Zuckers erfolgt; der Zutritt des Sauerstoffs aus der Luft ist dabei erforderlich, die Einwirkung des direkten Sonnenlichtes aber nachtheilig. Durch den Verlust von Kohlenstoff, der sich mit dem absorbirten Sauerstoff zur Kohlensäure verbindet, verliert das Getreide etwa 8 PC. an Gewicht. De Saussure stellte Versuche an, um die Wirkung der dreierlei Substanzen, in die der Kleber zerlegt werden kann, auf die Stärke hinsichtlich der Zuckerbildung vergleichungsweise zu erforschen. Dabei ergab sich, daß die schleimige stickstoffhaltige Substanz, die er Mucin nennt, vor allen in einem solchen Grade diese Eigenschaft besaß, daß die beiden andern Bestandtheile des Klebers, von Mucin völlig befreit, kaum etwas Stärke in Zucker verwandeln konnten, während dagegen das Mucin von 100 Th. Stärke 22 Th. in Zucker verwandelt hatte. Der noch nicht geschiedene Kleber verwandelt 14¼ PC. Stärke in Zucker. Inzwischen ist diese Zuckerbildung nicht zu vergleichen mit der durch Malzschrot bewirkten, da in diesem vorzüglich die Diastase jene Erzeugung bedingt. Man bereitet die Diastase, deren schon oben bei Amylum S. 334 gedacht worden ist, auf folgende Art: Frisches Malz wird in einem Mörser zerstoßen, mit ungefähr dem gleichen Gewicht Wassers befeuchtet, und nach völliger Durchtränkung die Flüssigkeit ausgepreßt. Diese ist unklar und enthält eine stickstoffhaltige Substanz (Pflanzeneiweiß) aufgelöst, sie wird mit so viel Alkohol versetzt, als zur Zerstörung ihrer Klebrigkeit und zur Fällung des größten Theils der stickstoffhaltigen Substanz erforderlich ist, worauf sich die Flüssigkeit leicht filtriren läßt. Die klare Lösung wird nun so lange mit Alkohol vermischt, als sich noch etwas ausscheidet. Der Niederschlag ist unreines Diastas. Er wird mit Alkohol gewaschen, darauf im Wasser gelöst und wieder mit Alkohol gefällt; dieß wird dreimal wiederholt, wobei sich jedesmal noch etwas Eiweiß abscheidet. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wird die Diastase auf eine Glasscheibe ausgebreitet und in einem 40° bis 50° warmen Luftzug, oder sonst so rasch, wie möglich, bei mäßiger Wärme getrocknet, zu Pulver gerieben und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Es ist einleuchtend, daß sie auch noch andere Substanzen, die in der Gerste vorhanden und im Wasser auflöslich sind, enthalten könne. Die Diastase findet sich nicht in den Würzelchen der gekeimten Körner, nicht in den Stielen, nicht in den Wurzeln der Kartoffelknollen, sondern blos ringsum des gemeinschaftlichen Einsatzpunkts (des Keims) und auch unter den Sprossen der Aylanthus glandulosa. Die Gerste (das Malz) enthält desto mehr Diastase, je gleichförmiger die Körner gekeimt sind und je mehr der Blattkeim an Länge dem Korne gleich kommt. Bei den Brauern enthält das Malz zuweilen weniger als 0,001 Diastase, und selten mehr als 0,002. Die Diastase ist fest, weiß, löslich in Wasser und in verdünntem Alkohol von 0,93 sp. G., aber unlöslich in starkem Alkohol; ihre wässerige Lösung ist gegen Reagentien vollkommen neutral, wird nicht vom Bleiessig gefällt, verändert sich aber leicht in der Luft und wird sauer. Die Auflösung in verdünntem Alkohol kann unverändert aufbewahrt werden. Ihre Zusammensetzung ist noch nicht bestimmt; es wird aber ange-

Digitized by Google

geben, daß sie um so weniger Stickstoff enthalte, je reiner sie sey, so daß es also unentschieden ist, ob sie zu den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der gekeimten Gerste gehöre oder nicht. Ihre Haupteigenschaft besteht darin, daß sie, im Wasser aufgelöst, bei einer Temperatur zwischen **65** und **70°** die Verwandlung des Stärkmehls zuerst in Dextrin und darauf bei fortwirkender Wärme in Stärkzucker veranlaßt. Sie besitzt diese Kraft in einem solchen Grade, daß eine Lösung, die **1** Th. Diastase enthält, **2000** Th. Stärke in Dextrin und mit Sicherheit **1000** Theile in Zucker verwandelt. Aber bei einer Temperatur über **+ 70** verliert sie diese Eigenschaft und wird nun ganz ohne Wirkung auf die Stärke (vergl. Amylum). Um diese Wirkungen zu erhalten, braucht man die Diastase nicht erst zu reinigen; sie werden eben so gut von Malzschrot hervorgebracht, nur ist davon eine größere Menge nöthig. Indessen ist die Diastase nicht der einzige vegetabilische Körper, der die Umbildung der Stärke in Zucker veranlassen kann, sondern es wird dieselbe auch durch den schleimartigen Bestandtheil des Klebers (Mucin) herbeigeführt.

Die Hauptanwendung des Malzes ist die zur Bereitung des Biers. Das Bier ist eine geistige Flüssigkeit, welche entsteht, wenn ein wässeriger Auszug des Malzes durch Hefen in die geistige Gährung versetzt und durch einen Zusatz von Hopfen auf längere Zeit gegen den Übergang in die saure Gährung geschützt wird. In dem Malz ist, wie eben gezeigt wurde, ein großer Theil des Stärkmehls schon in Zucker verwandelt vorhanden, der Kleber aber zum Theil in Diastase umgebildet, zum Theil auch sonst etwas verändert worden, so daß nun in dem Malzauszug die Umwandlung des Stärkmehls in Zucker durch die Diastase vollendet, und durch den darauf folgenden Gährungsprozeß der Zucker in Alkohol verwandelt werden kann. Das Nähere dieser Bereitungsart ist Folgendes: Das gehörig verkleinerte (geschrotene) Malz kommt auf den Senkboden in die Maischbütte und wird nun mit so viel bis zu **38°** erwärmtem Wasser übergossen, daß dieses mit dem Malz einen dicken Brei bildet, der mit den Maischgabeln durchgerührt werden muß. Sobald nun das Ganze in eine gleichförmige Masse verwandelt worden ist, so wird allmählig immer heißeres Wasser zugesetzt unter fortwährendem Umrühren, und dann der Maischbottich mit einem Deckel verschlossen. Das Wasser zieht sämmtliche auflösbare Theile aus dem Gerstenmalz aus; man läßt nun nach einigen Stunden den Auszug (Würze) ablaufen, füllt ihn in die Braupfanne, worin er anfangs eine Zeitlang mäßig erhitzt und dann ins Kochen gebracht wird. Der Auszug enthält Zucker, Gummi, etwas Eiweiß, Stärkmehl, Kleber und Diastase. Das Erhitzen und nachherige Kochen desselben hat zum Zweck, ihn theils zu concentriren, theils die Umänderung des noch vorhandenen Stärkmehls in Zucker zu veranlassen und das Pflanzeneiweiß und den Kleber zu coaguliren, theils um den der Würze jetzt allmählig zugesetzten Hopfen auszuziehen, durch dessen Gerbstoff sodann das etwa noch unzersetzt gebliebene Stärkmehl und das Eiweiß gefällt wird. Ist nun die Würze gehörig gekocht, so muß sie so schnell, wie möglich auf den Kühl-

Digitized by Google

schiffen abgekühlt werden, um ihr die Temperatur zu geben, die man beim Hefengeben braucht, die sich gänzlich nach jener der äußern Luft richten muß und die 5 Gr. über 0 + 15 und bei 5 bis 6 Gr. unter Null + 20 betragen kann. Hat das Bier die gehörige Abkühlung erhalten, so läßt man es langsam durch die Rinnen in die Gährbutte laufen, wo, wenn der Brauproceß vollkommen gut gelungen ist, schon jetzt die Würze hell seyn muß. Letztere erhält nun einen Zusatz von Hefen, worauf bald die geistige Gährung eintritt unter Erscheinung einer Schaumdecke, die sich allmählig erhöht und einen Berg bildet; sobald sich nun diese Decke spaltet und einzusinken anfängt, ist es Zeit, das Bier in Fässer zu füllen, worin es seine Gährung vollendet. Erhält man das Faß durch stetes Nachfüllen voll, so werden die Hefen immer zum Spundloch ausgestoßen, was man das Übergähren nennt, im Gegensatz zur Untergährung, wo die Fässer nicht ganz angefüllt werden, so daß die Hefen zu Boden sinken können. Im letztern Falle muß das Bier, sobald es ruhig geworden ist, auf andere wohl geschwefelte oder gepichte Fässer abgestochen und in den Keller gelegt, die Fässer aber in den ersten 14 Tagen noch nicht zugespundet, sondern bloß mit dem Spunter leicht bedeckt werden; dann sind die Fässer auch alle 4—5 Tage entweder mit Wasser oder mit dem nehmlichen Bier aufzufüllen. Bei der Übergährung können jedoch die Fässer gleich nach beendigter Gährung gut verspundet werden. Gegenwärtig bereitet man auch sehr starke Biere, indem man verdünnten Dextrinsyrup unmittelbar (oder mit etwas Malzabkochung) mit einem Hopfenaufguß und Hefe vermischt gähren läßt.

Ein gutes Bier muß hell und klar seyn, einen reinen, kühlenden und angenehmen Geschmack besitzen und bei seiner Helle und Klarheit durch das Gewicht die nöthige Menge der nährenden Theile anzeigen. Das reine Bier enthält außer seinen Hauptbestandtheilen, welche Wasser und Alkohol sind, Kohlensäure, noch etwas Kleber, Stärkmehlgummi, die auszugsartigen Bestandtheile des Hopfens nebst etwas ätherischem Öl desselben, endlich auch eine freie Säure. Amylum ist im Bier nicht mehr enthalten, und Stärkzucker nur dann, wenn die geistige Gährung nicht vollkommen beendigt ist, welcher Fall gewöhnlich bei der Obergährung eintritt. Der Alkoholgehalt ist bei den verschiedenen Bieren verschieden. Leo fand in dem sogenannten Münchener heiligen Vater-Bier 4,94 PC. Alkohol; in den gewöhnlichen Bieren steigt dieser Gehalt nicht über 3¼ PC. Lakmus wird vom Bier geröthet, und Kalkwasser erzeugt damit einen braunen, flockigen Niederschlag. Mineralsäuren bringen keine Veränderung hervor; Gallusaufguß erzeugt in Wasser unlösliche Flocken, Alkohol einen häufigen in Wasser vollkommen wieder löslichen, weißen Niederschlag, abhängig vom Malzgummi oder Schleim; Leimauflösung zeigt nur geringe Trübung, und Jod gar keine Reaktion. Eisenchlorid, so wie schwefels. Eisenoxyd erzeugen nach Leo im Bier eine schwarze Färbung ohne allen Niederschlag, dagegen diese Reagentien nach Waltz (B. Rep. B. 51. S. 334) einen grünlichen Präcipitat fällen, wenn das Bier ächtes Hopfenbier ist, aber kein dergleichen in einem Bier entsteht, wenn es statt des Hopfens

Digitized by Google

Aloe enthält. Barytsalze, Sauerkleesäure und Silbersalpeter geben bloß Reactionen, abhängig vom angewandten Wasser, ausgenommen mit der Silberlösung, welche eine stärkere Reaction zeigte in Folge der Mitwirkung auf die organischen Bestandtheile. Bei der Destillation des heiligen Vater-Biers schied sich aus dem in der Retorte verbliebenen Rückstand Kleber in Flocken aus; die Flüssigkeit war dunkler gefärbt, reagirte aber sauer. Das durch Verdunsten erhaltene Extract betrug 13,03 PC., war braun, löste sich leicht in Wasser, schmeckte anfangs süß und nur hintendrein etwas bitterlich ohne alle scharfe oder kratzende Nebenempfindung. Bei den gewöhnlichen Bieren, zu welchen weniger Malz genommen wird, ist das rückständige Extract dann von weit bitterem Geschmack. Unter den Mineralbestandtheilen des Biers ist besonders freie Phosphorsäure zu erwähnen, die phosphorsaure Kalkerde und Bittererde aufgelöst enthält, und die sich im Biererextract nach gänzlicher Verjagung aller Kohlensäure, durch Röthen des Lakmus und anderer Reagentien finden läßt. Essigsäure ist in den Bayerischen Bieren nicht enthalten.

Häufig werden die Biere durch fremde Zusätze verfälscht und ihnen dadurch schädliche Eigenschaften ertheilt. Das aus einem solchen verdächtigen Bier dargestellte Extract besitzt dann gewöhnlich einen widerlich bittern oder scharfen beißenden Geschmack und unterscheidet sich in seinen Eigenschaften sehr von dem aus reinem unverfälschtem Bier erhaltenen Extract.

Manganum. Mangan, Braunsteinmetall.

Das schwarze Manganoxyd, schon seit vielen Jahrhunderten unter dem Namen Braunstein (Magnesia vitriariorum, Lapis sideritis) bekannt, wurde schon lange auf Glashütten benutzt, um das Glas zu entfärben, aber früher fälschlich den Eisenerzen zugezählt, bis Pott, Scheele, Keim und Bergmann seine Eigenthümlichkeit nachwiesen, und Gahn ein eigenthümliches Metall, welches den Namen Mangan, Manganesium erhielt, daraus darzustellen lehrte. Dasselbe findet sich sehr häufig in der Natur, besonders im Mineralreich, mit Schwefel oder Sauerstoff verbunden, als Hyperoxyd (Braunstein), Hyperoxydulhydrat, als kohlensaures Manganoxydul mit Kieselerde verbunden, ferner als Schwefelmangan und endlich in kleiner Menge als viele Fossilien färbender Körper und in Mineralwässern. In der organischen Natur wird es größtentheils in Verbindung mit Eisen in sehr geringer Menge gefunden; ob es aber in den lebenden Pflanzen und Thieren als Metall vorkommt, ist unbestimmt; in der Asche derselben findet es sich immer nur als Oxyd. Die Verwandtschaft des Mangans zum Sauerstoff ist außerordentlich groß; das Oxyd kann nur in den höchsten Hitzgraden mittelst Kohle oder kohlenhaltiger Körper reduzirt werden. Um das Metall darzustellen, befeuchte man irgend ein reines Oxyd des Mangans öfters mit Öl und glühe es in einem Tiegel gut durch, dann reibe man es mit Öl zu einem festen Teig an, lege denselben in einen mit Kohlenpulver wohl ausgefütterten Tiegel, bedecke ihn mit Kohlenpulver und setze den Tiegel ½ Stunde lang

Digitized by Google

einem starken Rothglühfeuer aus. Hierauf ist der Tiegel mit frischen Kohlen zu bedecken, sorgfältig zu lutiren und 1¼ Stunde der Weißglühhitze vor dem heftigsten Gebläsefeuer auszusetzen. Nach dem Erkalten des Tiegels findet sich unter der Kohle, die das Gemenge bedeckte, das Mangan in Körnern von verschiedener Größe, die man, ohne sie zu befeuchten, von den anhängenden Kohlentheilchen reinigt und sie in mit Quecksilber gesperrten Gläsern oder unter Steinöl aufbewahrt.

Das reine Mangan hat eine ins Graue fallende Silberfarbe, welche mit der des spröden Gußeisens übereinkommt, und besitzt weder Geschmack, noch Geruch. In feuchter Luft aber oder, wenn es mit feuchten Fingern berührt wird, verbreitet es einen unangenehmen, dem mit Eisen bereiteten Wasserstoffgas nicht unähnlichen Geruch. Es hat einen schwach metallischen Glanz und einen unebnen, aber feinkörnigen Bruch. Es ist nicht so hart, wie Roheisen und läßt sich einigermassen feilen, ist spröde und läßt sich zu einem eisengrauen, metallisch glänzenden Pulver zerreiben. Das specifische Gewicht dieses Metalls ist 8,013; es wird vom Magnet nicht gezogen; die geringste Beimischung von Eisen ertheilt ihm jedoch diese Eigenschaft. In seinen Eigenschaften kommt das Mangan den Radicalen der Alkalien sehr nahe, hat, wie diese, zum Sauerstoff eine sehr starke Verwandtschaft und oxydirt sich in Berührung mit (feuchter) Luft, so wie im Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einem pulvrigen braunen Oxyde, ist also eben so schwer in metallischer Form zu verwahren, als die Alkalimetalle, und bildet gleichsam den Übergang zu diesen. Wird es in Sauerstoffgas oder in Chlorgas erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit lebhaftem Glanze. Von wässerigen Säuren wird es schnell und unter Wasserstoffgas-Entwicklung aufgelöst, mit Ausnahme der Salpetersäure, die bei dieser Auflösung Stickstoffgas ausgibt. Wird es im gepulverten Zustande mit Kalihydrat erhitzt, so oxydirt es sich auf Kosten des in demselben enthaltenen Wassers; es entweicht Wasserstoffgas, und eine pulverige Masse bleibt zurück, welche bei fortgesetzter Erhitzung unter dem Zutritt der Luft noch so viel Sauerstoff aufnimmt, daß dadurch das Manganoxyd in eine Säure übergeht, die, mit dem Kali verbunden, das sogenannte Chamaeleon minerale darstellt.

Das Mangan bildet 5 Oxydationsstufen, wovon 2 Oxyde, die 3te ein Superoxyd, und die 4te und 5te Säuren sind; außerdem gibt es noch eine Verbindung von Oxyd mit Oxydul.

1.) Manganoxydul bildet sich beim Auflösen des Braunsteinmetalls in irgend einer wässerigen Säure, oft auch beim Einwirken derselben auf Manganhyperoxyd, z. B. bei Bereitung des Sauerstoffgases aus Braunstein und Schwefelsäure u. s. w. Aus seinen Auflösungen in Säuren wird es durch reine und kohlensaure Alkalien weiß niedergeschlagen, im erstern Fall als Oxydulhydrat, im zweiten als kohlensaures Oxydulhydrat. Durch gelindes Glühen des letztern Salzes in einer Wasserstoffgas-Atmosphäre bleibt das Oxydul rein als ein grünlichgraues Pulver zurück, welches sich an der Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur allmählig, bei etwas erhöhter Tempera-

Digitized by Google

tur unter Feuererscheinung schnell höher oxydirt. Das Oxydulhydrat und das kohlens. Salz werden, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, augenblicklich braun durch Anziehung von Sauerstoff aus derselben. Erhitzt man nach Despretz Manganoxyd in einem Strom von Wasserstoffgas bei der Temper., die eine gute Schmiedeesse gibt, so erhält man geschmolzenes Manganoxydul von sehr schöner grüner Farbe. Liebig und Wöhler (Pogg. Ann. XXI. S. 564) geben zur Bereitung eines Manganoxyduls, welches sich an der Luft unverändert hält, folgende Methode an: Man vermischt geschmolzenes Manganchlorür mit Salmiak und kohlens. Natrum, und schmilzt das Gemenge in Glühhitze. Mit dem Zusatz des Salmiaks wird beabsichtigt, daß sich die Antheile von Oxydul, die sich anfangs oxydirt haben könnten, wieder reduciren. Beim Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser bleibt ein grüngraues Manganoxydul zurück, welches sich an der Luft nicht oxydirt. Das Oxydul ist diejenige Oxydationsstufe des Mangans, welche hauptsächlich die Basis der Mangansalze ausmacht. Die Manganoxydulsalze sind ziemlich neutral, meistens in Wasser auflöslich; die auflöslichen schmecken zusammenziehend und werden von Cyaneisenkalium gelblichweiß, von Alkalien weiß, schnell ins Braune übergehend, und von Schwefelammonium voluminös fleischfarben gefällt. Schwefelwasserstoffgas bewirkt nur in den Mangansalzen, wo das Oxydul an eine schwache Säure gebunden ist, einen fleischrothen, nach Berzelius röthlichbrandgelben Niederschlag, welcher auch in den durch Ammoniak alkalisch gemachten Mangansalzlösungen sogleich entsteht. Die Manganoxydulsalze sind weiß; doch kann das schwefelsaure Salz und das Manganchlorür auch mit rother Farbe erscheinen. Das Manganoxydul besteht aus gleichen Atomen Mangan und Sauerstoff.

2.) Manganoxyd. Es ist schwarz von Farbe oder, wenn es in einer Flüssigkeit niedergeschlagen und vertheilt ist, dunkelbraun. Man erhält es durch Oxydation des Metalls oder Oxyduls an der Luft, so wie durch heftiges Glühen der höheren Oxydationsstufen des Mangans. Es kommt als Hydrat in der Natur vor, hat im krystallinischen Zustande eine schwarze Farbe, macht aber auf unglasirtem Porzellan einen braunen Strich und entwickelt beim Erhitzen viel Wasser. Es gibt mit einigen Säuren dunkelgefärbte oder rothe Oxydsalze; vorzüglich scheint sich das Manganoxyd durch Vermittlung anderer Salzbasen mit Säuren zu ebenfalls colombinrothen Salzen, wie z. B. zu Manganoxyd-Alaun, verbinden zu können. Das Manganoxyd besteht aus 1 Doppelat. Mangan und 3 At. Sauerstoff.

3.) Mangansuperoxyd, Braunstein (Manganum oxydatum nativum). Es ist ein in Bergwerken gegrabenes Mineral, welches zwar bisweilen ziemlich rein vorkommt, das sich aber am gewöhnlichsten mit Flußspath, Manganoxydhydrat, Eisenoxydhydrat und anderen Fossilien gemengt, findet. Man unterscheidet folgende Varietäten: a.) Weichmangan, schwach geschobene 4seitige Säulen meistens zu strahligen und faserigen Massen zusammengewachsen, weich, leicht zertheilbar und gewöhnlich stark an Finger und Papier abfärbend. In Masse ist es eisenschwarz mit schwachem Metallglanz,

Digitized by Google

in Pulverform schwarzgrau; es gibt das meiste Sauerstoffgas, anfänglich mit etwas kohlensaurem Gase gemengt, indem der in geringer Menge vorhandene Kohlenstoff orydirt wird, und verwandelt sich durch diesen Verlust an Sauerstoffgas in Manganoxyd und bei lange anhaltendem Glühen in Manganoxyd-Oxydul, das ein rothbraunes Pulver darstellt. b.) Das gewöhnliche Ilefelder Graubraunsteinerz, welches nicht abfärbt, etwas härter, als das vorige ist, in Masse stahlgrau mit starkem Metallglanze erscheint und gepulvert eine braune Farbe annimmt. Es gibt mehr Wasser und weniger Sauerstoffgas, als das unter a beschriebene Weichmangan. c.) Hartmangan oder dichter Braunstein. Er gibt am Stahle Funken, ist derb, glasritzend, in Masse eisenschwarz mit geringem Glanze, in Pulver rothbraun. Größtentheils ist er Manganoxydhydrat und enthält so viel Kohlenstoff, daß er fast nur kohlensaures Gas und erst am Ende des Processes etwas Sauerstoffgas ausgibt. d.) Schwarzmangan, welches gelbkörnige Massen bildet, gibt nur eine Spur Sauerstoffgas. e.) Das Wad ist sehr locker und enthält kein Hyperoxyd. Das Manganhyperoxyd hat weder Geruch, noch Geschmack und verändert sich an der Luft nicht. Nach Göbels Angabe (N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VII. 77) kann man das Mangansuperoxyd auch künstlich darstellen, wenn man kohlensaures Manganoxydul vorsichtig mit chlorsaurem Kali erhitzt. Beim Behandeln der Masse mit Wasser bleibt das Superoxyd in Gestalt eines glänzenden schwarzen Pulvers zurück. Das Mangansuperoxyd wird unter Sauerstoffgasentwicklung von Säuren zersetzt und bei gewöhnlicher Temperatur in Oxyd, in der Wärme aber unter Entbindung von noch mehr Sauerstoffgas in Oxydul umgeändert, womit sich die Säuren zu Manganoxydulsalzen verbinden. Daher kommt die größere Ausbeute an Sauerstoffgas, wenn der Braunstein mit Schwefelsäure erhitzt wird, indem er dabei auch den Antheil Sauerstoff fahren läßt, den das Oxyd mehr, als das Oxydul, besitzt, da hingegen die Glühhitze das Manganhyperoxyd nur zu Oxyd desoxydirt. Schweflige Säure wird durch den Braunstein in Schwefelsäure und Unterschwefelsäure verwandelt, indem es, seinen Sauerstoff an dieselbe abtretend, in Oxydul zurückgeht, das sich nun mit den beiden Säuren verbindet. Die salpetrige Säure entzieht ihm ebenfalls Sauerstoff, und es entsteht dann salpetersaures Manganoxydul. Einfache metallische, oder nicht metallische leicht oxydirbare Stoffe mit Hyperoxyd gemengt, in günstige Verhältnisse versetzt, werden auf Kosten desselben oxydirt. Leicht oxydable Metalloxyde werden höher oxydirt. Werden vegetabilische oder animalische Substanzen, z. B. Zucker, Gummi, Weinsteinsäure, zu einem Gemenge des Hyperoxydes mit einer Säure zugesetzt, so werden jene durch den Sauerstoff des Braunsteins zerstört, dieser selbst ohne Entwicklung von Sauerstoffgas zu Oxydul desoxydirt und ein Manganoxydulsalz gebildet. Beim Erhitzen von Zucker, Braunstein und Schwefelsäure wird ersterer in Ameisensäure und Kohlensäure verwandelt. Wird feingepulverter Braunstein in einem Gemenge von Alkoholdampf und atmosph. Luft schwach erhitzt, so wird jener lebhaft glühend zu Oxyd desoxydirt und der Alkohol

Digitized by Google

in Essigsäure verwandelt. Durch die atmosphärische Luft, durch hoch oxydirte Körper und insbesondere Säuren, so wie durch eigene theilweise Desoxydation, wird der Braunstein bei Gegenwart einer alkalischen Base in Mangansäure oder Übermangansäure verwandelt. Der Braunstein wird häufig zur Bereitung des Sauerstoffgases, so wie des Chlors und dessen Verbindungen benutzt. Auch setzt man ihn auf Seereisen dem Wasser zu, um dasselbe vor Fäulniß organischer, darin enthaltener Substanzen zu schützen. Zur Entfärbung des grünen Glases wurde er ebenfalls schon längst benutzt. Das Mangan scheint sich gegen das Glas wie gegen das Wasser zu verhalten; so wie das dunkelolivenfarbige Oxydul durch Verbindung mit Wasser weiß, die höhern Oxydationsstufen aber braunroth oder schwarz werden; so wie die Manganoxydulsalze wasserklare, die Oxydsalze dagegen gefärbte Auflösungen geben, so läßt das Manganoxydul das Glas ebenfalls ungefärbt. Das Mangansuperoxyd (Braunstein) dagegen färbt das Glas amethystroth, oder wenn es in sehr großem Übermaße vorhanden ist, mit Verlust der Durchsichtigkeit schwarz. Der Braunstein entfärbt daher das gemeine grüne Glas dadurch, daß er das Eisenoxydul (welches die grüne Farbe des Glases verursacht) durch höhere Oxydation in die weniger bemerkbare blaßrothe des Eisenoxyds verwandelt; rührt dagegen die Farbe des Glases von den braungelbfärbenden kohligen Theilen her, die in der Glasfritte enthalten waren, so zerstört er die Farbe dadurch, daß er durch seinen Sauerstoffgehalt dieselben verbrennt. Ist das richtige Verhältniß von Braunstein zugesetzt worden, so erscheint nun das Glas ungefärbt, befindet er sich aber im Übermaß beigemischt, so nimmt dann das Glas eine rothe Farbe an. Die Manganoxyde prüft man am besten auf den Superoxydgehalt mittelst Salzsäure (Chlorprobe) oder mittelst Salzsäure und Ammoniak (Chlorazotprobe) (s. Erdm. Journ. XVIII. S. 75). Turner empfiehlt behufs der genauen Prüfung des Braunsteins, dessen Auflösung in Salzsäure, das Sammeln des Chlors in Wasser, in einer Glocke, und Zusatz einer Lösung von schwefels. Eisenoxydul von bestimmtem Salzgehalt bis zum völligen Verschwinden des Chlorgeruchs. Aus dem verbrauchten Oxydulsalz wird der Chlorgehalt berechnet. Als eine gute Probe auf den Sauerstoffgehalt des käuflichen Braunsteins gibt Göbel folgendes Verfahren an: Man vermischt ihn als feines Pulver mit verdünnter Schwefelsäure und Ameisensäure, erhitzt die Masse, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat, sammelt das Gas auf (oder läßt es nach Liebig's Methode von kaustischem Kali aufsaugen) und berechnet darnach den Sauerstoffgehalt, indem die Hälfte des Sauerstoffs in der Kohlensäure vom Superoxyd herrührt. Auch Duflos (Schweig. Journ. LXIV. S. 85) hat eine gute Anleitung, die Manganerze auf ihren Sauerstoffgehalt zu prüfen, angegeben. Berzelius hat ebenfalls mehrere Methoden angegeben den käuflichen Braunstein auf seinen Gehalt an reinem Hyperoxyd zu prüfen (s. dessen Chemie neueste Ausg. 3. Th. S. 482), von denen nach Wittstein (B. Rep. VII. S. 167) die 2 folgenden am leichtesten auszuführen sind und große Sicherheit gewähren.

Digitized by Google

1.) Ein bestimmtes Quantum Braunstein wird mit verdünnter Salpetersäure digerirt, um die kohlensauren Erden, womit es gewöhnlich verunreinigt ist, fortzuschaffen, ausgewaschen, getrocknet und nach vorgängiger Wägung in einem gläsernen Destillationsapparate, den man wägen kann, geglüht, so zwar, daß man das Wasser, um es zu wägen, von Chlorcalcium aufnehmen läßt. Der Gewichtsverlust, den der Apparat nach dem Glühen erlitten hat, zeigt die Menge des entwichenen Sauerstoffs und Wassers, und die Gewichtszunahme des Chlorcalciums die Menge des Wassers an. Da es aber schwer fällt, in einem Glasapparat den Braunstein in Oxydul-Oxyd zu verwandeln, so muß das rückständige Oxyd nachher noch im Platinlöffel geglüht und der Gewichtsverlust zu dem Sauerstoffe beigefügt werden.

2.) Der mit Salpetersäure behandelte Braunstein wird mit Wasser gemengt, 4—5 Theile Sauerkleesäure allein oder ein Gemenge von 2½ Theilen Sauerkleesäure und verdünnter Schwefelsäure hinzugesetzt, und das Ganze in einem Gasentwicklungsapparate so lange gekocht, als sich noch Kohlensäure entbindet, welche man in Barytwasser auffängt. Hiebei bildet 1 At. Sauerstoff von Manganhyperoxyd mit 1 At. Sauerkleesäure 2 At. Kohlensäure, welche letztere mit dem Baryt als kohlensaure Baryterde niederfällt, wovon 21,66 Theile einem Theile Sauerstoffs entsprechen. Das Mangansuperoxyd besteht aus 1 At. Mangan und 2 At. Sauerstoff oder dem Gewichte nach in 100 Theilen aus 63,36 Mangan und 36,64 Sauerstoff. Mitscherlich (Pogg. Annal. XXV.) hat bei seiner Untersuchung über die Mangansäure das Resultat erhalten, daß das Mangan 2 Säuren bildet, von denen die eine die Mangansäure aus 1 At. Mangan und 3 At. Sauerstoff, und die andere, die Mitscherlich Übermangansäure nennt, aus 2 At. Mangan und 7 At. Sauerstoff besteht.

Die Mangansäure kann nur in Verbindung mit Basen erhalten werden; denn versucht man sie abzuscheiden, so zerfällt sie in Übermangansäure und Mangansuperoxydhydrat. Sie bildet sich, wenn Mangansuperoxyd mit gleichviel Ätzkali, oder statt dessen mit 2 Th. Salpeter genau gemengt und das Gemeng beim Zutritt der Luft gelind geglüht wird, wobei das Superoxyd noch Sauerstoff aus der Luft oder der Salpetersäure aufnimmt und in Mangansäure übergeht, die sich mit vorhandenem Kali zu mangansaurem Kali vereinigt. Wenn man das Manganhyperoxyd mit Kali bei Ausschluß der Luft zusammenschmilzt, so zerfällt ersteres in Mangansäure und Manganoxyd und das Oxyd bleibt beim Übergießen der geschmolzenen Masse mit Wasser als darin unlöslich zurück, während das mangansaure Kali aufgelöst wird. Die Auflösung des geglühten Rückstandes in Wasser besitzt eine grüne Farbe und enthält neben dem mangansauren Kali auch Ätzkali aufgelöst; das erstere krystallisirt beim Verdampfen der Auflösung im luftleeren Raume in schönen grünen Krystallen und läßt sich wohl in Kalihydrat ohne Zersetzung der Mangansäure auflösen, nicht aber in reinem Wasser, in welcher Auflösung es durch mehrere Farbennüancirungen und unter Bildung eines schwarzen krystallinischen Niederschlags in rothes übermangansaures Kali

Digitized by Google

übergeht. Die Mangansäure theilt sich hier in 2 Theile, wovon der eine seinen Sauerstoff zum Theil an den andern abtritt und, zu Manganhyperoxyd reduzirt, mit Kali verbunden, den schwarzbraunen Niederschlag bildet, der beim Auswaschen mit Wasser das Kali abgibt und als Manganhyperoxyd zurückbleibt, während der oxygenirte Theil der Mangansäure mit dem Kali das genannte Salz darstellt. Wird die rothe Auflösung in offener Luft abgedampft, bis sie an der Oberfläche Krystalle zeigt und dann von dem Niederschlag behutsam in ein erwärmtes Gefäß abgegossen, so erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit schöne und intensiv rothe (schwarzbraune) Krystalle. Die sehr verdünnte Auflösung des rothen übermangans. Kali in Wasser wird allmählig wieder in mangansaures Kali zurückgeführt und nimmt eine grüne Farbe an. In der Wärme geschieht dieß schneller. Es geht dabei kein Sauerstoff weg, sondern er scheint in der Flüssigkeit aufgelöst zu bleiben. Durch Zusatz von Säure geht die Farbe der Auflösung von Grün in Roth zurück, jedoch mit Absetzung eines braunen Pulvers (Manganhyperoxyds.)

Die Übermangansäure kann zwar aus ihrem Barytsalz durch Schwefelsäure isolirt dargestellt werden, allein es gelingt nicht ihre Lösung zu concentriren, denn schon bei + 30°—40° wird sie in Sauerstoffgas und Superoxydhydrat zersetzt. Ihre Lösung in Wasser ist intensiv roth und wird noch leichter als das oxydirte Wasser, zersetzt, daher auch dieselbe gefärbte organische Stoffe schnell bleicht.

Das sogenannte mineralische Chamäleon besteht hauptsächlich aus mangansaurem Kali; es wird auf folgende Weise bereitet: Ein Theil Braunstein wird mit 3 Theilen Salpeter vermengt und in einem bis zum Glühen erhitzten Tiegel, worin das Gemenge, ohne merklich zu verpuffen, ruhig fließt, so lange erhalten, bis die Masse nicht mehr schmilzt, sondern ein trocknes, erdiges Ansehen angenommen hat, und eine herausgenommene Probe, in Wasser geschüttelt, demselben eine grüne Farbe ertheilt. Das Präparat ist dann in einem gut verstopften und trocknen Glase aufzubewahren. Wirft man etwas von demselben in ein Glas mit Brunnenwasser, so erscheint das Wasser sogleich vortrefflich grün, dann violett, hierauf roth und nach einiger Zeit entfärbt es sich ganz, indem ein schwarzes Pulver zu Boden sinkt. Wird statt des Brunnenwassers Regen- oder destill. Wasser genommen, so gehen die Farben ungleich langsamer in einander über. Wenn man in das Wasser, bevor das Pulver hineingeschüttet worden, einige Tropfen Säure gießt, so wird die Farbe augenblicklich roth erscheinen. Das mineralische Chamäleon kann nützlicher Weise zum Zeichnen der Wäsche dienen, wenn man es mit seinem gleichen Gewichte Bolus pulvert, dann mit Wasser zu Brei anrührt und diesen mit einer Feder aufträgt. Die Zeichnung wird an der Luft bald braun und widersteht sowohl den alkalischen und Seifen-Laugen, als auch schwachen Säuren. Es ist auch als Reagens auf Arsenik vorgeschlagen worden, da die rothe Farbe desselben durch einige Tropfen Arseniklösung gelb wird. Da aber auch andere Substanzen diese gelbe Farbe in der roth ge-

Digitized by Google

wordenen Auflösung des mineralischen Chamäleons veranlassen, so bleibt es nur ein sehr unsicheres Reagens.

Von den Manganoxydul-Salzen ist das schwefelsaure Manganoxydul und das Manganchlorür von einigen Ärzten als Arzneimittel in Gebrauch gezogen worden. Man kann das schwefelsaure Salz aus dem Rückstand bei der Chlorbereitung, so wie aus dem zur Darstellung des Sauerstoffgases mit Schwefelsäure erhitzten Braunstein darstellen. Was zuerst den Rückstand von der Sauerstoffbereitung betrifft, so spült man ihn mit warmem Wasser aus der Retorte, verdunstet ihn zur Trockne, glüht denselben im hessischen Tiegel bis zur Zersetzung des Eisensalzes, zieht mit Wasser aus und läßt das Salz krystallisiren. Die Rückstände der Chlorbereitung sind natürlich verschieden, je nachdem Kochsalz und Schwefelsäure oder Salzsäure allein mit dem Braunstein zusammengebracht wurde. Jener enthält außer dem eisenhaltigen schwefelsauren Manganoxydsalze auch ein Doppelsalz desselben mit schwefels. Natrum; dieser enthält nur Chlormangan mit Chloreisen. In beiden Fällen aber, nachdem man im ersten das Glaubersalz durch Krystallisation entfernt hat, kann man durch langsames Verdunsten der eisenhaltigen Mutterlauge, die während des Verdunstens sich ausscheidenden Salzrinden durch Abspülen und Pressen von der sauren Mutterlauge trennen und durch öfteres Umkrystallisiren (nach vorherigem Glühen des schwefelsauren Salzes) ein eisenfreies Salz (Manganoxydsulphat oder Chlormangan) erhalten. Besser thut man jedoch, die filtrirten Chlorrückstände mit kohlensaurem Kali oder Natrum im Überschuß zu fällen. Schon wenn man die Lösung in verschiedenen Absätzen vornimmt, sind die letzten Niederschläge nur wenig eisenhaltig, und man kann durch Behandlung der eisenhaltigen Manganauflösung mit kohlensaurem Manganoxydul auch vorher alles Eisen daraus fällen. Aus einer eisenoxydhaltigen Manganauflösung läßt sich auch das Eisenoxyd mittelst Kali acetic. ausscheiden. Wird dieses Salz zu einer dergleichen Auflösung gesetzt, so fällt Eisenoxyd nieder, während das durch doppelte Tauschverbindung entstandene essigsaure Manganoxydsalz aufgelöst bleibt. Die verdünnte Essigsäure hat nehmlich keine Wirkung auf das Eisenoxyd, wird daher zu einer mit Eisenoxyd verunreinigten Manganoxydsalzlösung essigsaures Kali gesetzt, so scheidet ein Theil desselben das Eisenoxyd aus, indem das Kali des Salzes diese Ausscheidung bewirkt, während die Essigsäure unthätig bleibt und sich nicht mit dem Eisenoxyd verbindet. Nach dem Zusatz des essigs. Alkali läßt man die Flüssigkeit einige Minuten lang kochen, wo sich das Eisenoxyd bald vollkommen abscheidet. Ist noch Eisenoxydul in der Auflösung enthalten, so muß dieses vorher mittelst Salpeters. in Oxyd verwandelt und dann erst das Essigsalz zugesetzt werden. Durch Auflösen des kohlens. Manganoxyduls in Säuren lassen sich dann die Manganoxydulsalze leicht darstellen. Die so erhaltenen Manganoxydsalze haben aber gewöhnlich noch einen geringen Kupfergehalt, der vor ihrer medizinischen Anwendung durch Schwefelwasserstoff zu entfernen ist. Das schwefelsaure Manganoxydul kann sich nach Brandes gleich dem Zinksalz in mehreren Verhältnissen mit Wasser verbinden,

Digitized by Google

nehmlich mit 2, 3, 4, 5, 6 und 7 Atomen. Die letzte Verbindung wird erhalten, wenn man eine Auflösung des Salzes bei einer nicht + 6 übersteigenden Temperatur krystallisiren läßt. Die andern erhält man durch Behandlung dieses Salzes mit Alkohol. Das schwefelsaure Manganorydul bildet entweder weiße oder blaß rosenrothe Krystalle. Das rothe Salz hat entweder 4 oder 7 At. Wasser; im letztern Fall ist es nur etwas blässer. Das weiße wird erhalten, indem man Schwefelsäure mit Braunstein bis zur Verjagung der überschüssigen Säure kocht, die Masse dann auflöst und zur Krystallisation verdampft. Es ist vollkommen farblos, dabei durchsichtig und neutral und enthält 4 At. Krystallwasser. Berzelius (d. Jahresbericht 11. Jahrg. S. 186) erhielt beide Salze, sowohl das vollkommen farblose, als das rosenrothe, in scharfen und grossen Krystallen, neben und auf einander gewachsen in einer und derselben Auflösung angeschossen. Wurde diese sehr concentrirte Auflösung bis zum Kochen erhitzt, so wurde sie in einen dicken Brei verwandelt, indem sich daraus in großer Menge ein gelbliches Salz niederschlug, welches Berzelius für wasserfreies schwefels. Manganorydul erklärt. Das rothe schwefels. Manganorydul verliert durch Schwefelwasserstoffgas oder andere reducirende Stoffe seine Farbe nicht, wie dieß der Fall ist, wenn das Oxydulsalz durch Einmischung einer höhern Oxydationsstufe eine rothe Farbe angenommen hat. Das schwefels. Manganorydul besteht im wasserfreien Zustande aus gleichen Atomen Oxydul und Säure, und da beide Salze, das weiße und das rothe, gleiche Zusammensetzung haben, so sind sie den isomerischen Substanzen beizuzählen. Das krystallisirte Salz verwittert schwach in trockner Luft, verliert beim Erhitzen sein Krystallwasser, zu einem weißen Pulver werdend, zersetzt sich aber erst in heftiger Glühhitze in schwarzes Manganoxyd, rauchendes Vitriolöl und in schweflige Säure. In Wasser ist es leicht, in Alkohol dagegen gar nicht löslich.

Das Manganchlorür bildet sich bei Bereitung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure, wo es nebst Manganoxyd im Rückstand bleibt. Wird derselbe mit Wasser ausgelaugt, und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, so erscheint das Manganchlorür als eine schmutzigrothe Salzmasse; es kann aber auch in Krystallen erhalten werden, wenn man die Auflösung bis zum Salzhäutchen verdampft, etwas weniges von dem trocknen Salz hineinwirft und die Auflösung dann dem freiwilligen Verdunsten bei + 20 überläßt. Die Krystalle bilden längliche, dicke, 4seitige Tafeln, haben eine rothe Farbe, sind vollkommen durchsichtig und von einem sehr brennenden, hinterher salzigen Geschmack. In Wasser sind sie leicht auflöslich, selbst das Wasser aus der Luft anziehend; der Rothglühhitze ausgesetzt, kommen sie bald in wässerigen Fluß und erscheinen nach Verdunsten des Wassers als eine blaßnelkenbraune, halbdurchsichtige Masse, die sich bei stärkerer Hitze nicht sublimiren läßt. Das Manganchlorür enthält im krystallisirten Zustande 37,23 PC. Wasser. Es gibt aber auch ein weißes Manganchlorür, welches aus der kochend heißen grün gefärbten Auflösung des gewöhnlichen Manganchlorürs beim Erkalten der Auflösung und dem weitern Verdunsten derselben in

Digitized by Google

Krystallen erhalten wird. In Äther und Terpentinöl sind beide Varietäten des Manganchlorürs unauflöslich; beider Zusammensetzung ist ebenfalls, so wie die der schwefels. Salze, völlig gleich; es besteht aus gleichen Atomen Chlor und Mangan. In Chlorgas entzündet sich das Braunsteinmetall und verbrennt zu Chlormangan.

Mit dem Kohlenstoff geht das Mangan eine Verbindung ein, sie wird erhalten, wenn man Mangan anhaltend mit Kohlen glüht und scheidet sich auch oft beim Erstarren des übergahren Gußeisens als eine dem Graphit ähnliche abfärbende stark glänzende Masse aus. — Schwefelmangan findet sich als Schwarzmanganerz, Schwarzerz und kommt in schwarzen Würfeln krystallisirt vor, die zerrieben ein grünlichbraunes Pulver geben, das sich aber von dem Braunstein leicht dadurch unterscheidet, daß es beim Erhitzen weder Sauerstoffgas ausgibt, noch die Salzsäure in Chlor verwandeln kann. Künstlich kann es durch Reduction des schwefelsauren Manganoxyduls mit Kohle als eine grünliche, zerreibliche Masse erhalten werden, die, mit verdünnten Säuren übergossen, Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Mit verschiedenen Metallen geht das Mangan Verbindungen ein, die aber nur unvollkommen erkannt sind. — In vielen Fällen läßt sich die Gegenwart des Mangans in Salzverbindungen dadurch nachweisen, daß diese, wenn sie im geschmolzenen Zustande mit einem Tropfen Salzsäure übergossen werden, eine feurig rosenrothe Farbe zeigen.

Mucilagines. Schleime.

Die Schleime werden zum Arzneigebrauch entweder durch Auflösen des arabischen und Traganth-Gummi in Wasser, oder durch Extrahiren mit Wasser aus den schleimhaltigen Wurzeln, Samen ꝛc. bereitet. So erhält man z. B. durch Auflösen von 1 Th. gepulvertem arabischen Gummi in 2 Theilen Wasser den Mucilag. Gummi arabici, durch Einweichen des Quittensaamens in kaltem Wasser und Durchgießen der dickflüssigen Auflösung den Mucilag. Sem. Cydonior. so wie durch Ausziehen der Eibischwurzel mit heißem Wasser den Althäenschleim. Diejenige Substanz, welche das Wasser ausgezogen und ihm eine gewisse Zähigkeit ohne erheblichen Geschmack ertheilt hat, wird Pflanzenschleim genannt und ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet. Der Schleim wird dem Gummi beigezählt und bildet eine besondere Art desselben, die sich durch mehrere Eigenschaften von diesem unterscheidet.

Das Gummi kommt ausschließlich im Pflanzenreiche vor und ist einer der am allgemeinsten verbreiteten Pflanzenbestandtheile. Es fließt von selbst aus beim Bersten oder Verwunden der Rinde aus denjenigen Pflanzen, die es als concentrirte Auflösung in eigenen Röhren führen, trocknet entweder auf der Rinde in tropfenförmigen Massen oder in eigenen, unter die Einschnitte an die Pflanzen gebundenen Schläuchen ein und erhärtet allmählig an der Luft. Ehemals belegte man mit dem Namen Gummi fast alle von selbst aus Pflanzen ausschwitzende, an der Luft erhärtete Säfte und bezeich-

Digitized by Google

nete die natürlichen Harze, selbst Kampher, mit diesem Namen. Das Gummi kann auch aus den Stoffen, welche es enthalten, durch Ausziehen mit Wasser, Fällen des wässerigen Auszugs mit Alkohol und Reinigen des Niederschlags erhalten werden. Künstlich bildet sich das Gummi aus mancher andern vegetabilischen Substanz, wie dieß der Fall ist beim Rösten des Stärkmehls, der Selbstzersetzung des Kleisters, bei Einwirkung der Diastase zwischen 65—70° oder der Schwefelsäure in der Siedhitze auf Stärkmehl, beim Kochen der Pflanzenfaser in Schwefelsäure und bei der sogenannten schleimigen Gährung Zucker und sehr wässerigen Alkohol enthaltender Flüssigkeiten. Das Gummi scheint jedoch, aus verschiedenen Pflanzenstoffen erhalten, nicht völlig identische Eigenschaften zu besitzen, sondern verschiedenen Modificationen unterworfen zu seyn. Es wäre jedoch möglich, daß die beobachteten Abweichungen zum Theil von nicht hinlänglich vermiedenen fremden Beimischungen herrührten; und manches Gummi enthält wahrscheinlich noch Stärkmehl oder eine vegetabilisch stickstoffhaltige Substanz, welche demselben die Eigenschaft mittheilt, durch Gerbstoff gefällt zu werden und bei trockner Destillation Ammoniak zu liefern. Als Typus der Betrachtung pflegt man gewöhnlich das arabische Gummi anzunehmen.

Das reine Gummi ist im trocknen Zustande farblos, gegen das Licht gehalten, durchscheinend, hart, spröde, muschlig und glasartig im Bruche, glatt anzufühlen, fast geschmacklos oder nur wenig fade schmeckend, gepulvert weiß, übrigens aus seiner Auflösung nicht krystallisirend, an der Luft unveränderlich. Im offnen Feuer erweicht es sich, ohne zu schmelzen, unter Ausstoßung eines eigenthümlichen, stechenden, wie verbrennender Zucker riechenden Rauchs und verbrennt, stärker erhitzt, mit sehr schwacher blauer Flamme oder auch ohne diese. Bei der trocknen Destillation liefert es Kohlensäure und brennbares Gas, Wasser, Essigsäure, sehr wenig brenzliches Öl, bisweilen auch etwas Ammoniak (wahrscheinlich von beigemengter thierischer Materie) und eine aufgeblähte Kohle. Es löst sich in Wasser und einigen Säuren auf und bildet mit ersterem eine klebende zähe oder gallertartig schlüpfrige Flüssigkeit, die sich in Fäden ziehen läßt; in Alkohol ist es unauflöslich, welcher es daher aus der wässerigen Auflösung, indem er das Wasser anzieht und, da das Gummi auch in verdünntem Alkohol unauflöslich ist, ausfällt. Die Auflösung des Gummi wird auch durch Kieselfeuchtigkeit niedergeschlagen, durch schwefelsaures Eisenoxyd zu einer Gallert verdickt, von den übrigen Reagentien aber nicht merklich afficirt.

Das arabische Gummi kommt in kleinen, selten rauhen, farblosen oder gelblichen, durchscheinenden, stark an den Zähnen klebenden Stücken von kleinmuschlichem, stark glänzendem, häufig iristrendem Bruch 1,4 bis 1,5 sp. G., fadem, etwas süßlichem Geschmack, ohne Geruch vor. Es enthält im lufttrocknen Zustande zwischen 16—20 PC. Wasser, das es bei anhaltendem Erhitzen bis zu 80° R. verliert und 2—3 PC. Salze, die durch Behandeln mit verdünntem Alkohol zu entfernen sind. Es scheint jedoch, daß es bei dieser Temperatur schon eine anfangende Zersetzung erleidet; denn es äußert eine

Digitized by Google

bedeutend stärker saure Reaction, als wenn es nur einer Wärme von 35 R. ausgesetzt worden war. In Wasser ist es in reichlicher Menge auflöslich, die Auflösung, welche dick und zähe ist, wird häufig als Klebmittel und auch dazu gebraucht, den Zeugen Glanz und Steifigkeit zu geben. Wird es dünn aufgestrichen, so trocknet es bald und ähnelt einem Firniß, zieht aber auch leicht Feuchtigkeit an und wird klebrig. Man kann die Gummiauflösung Jahre lang aufbewahren, ohne daß sie in Fäulniß übergeht; an der Luft überzieht sie sich jedoch nach einiger Zeit mit einer Schimmelhaut, und man bemerkt den Geruch nach Essigsäure. Eine sehr große Menge Kohlenpulver scheidet alles Gummi aus der Auflösung ab, so daß diese ganz von Gummi frei durch das Filtrum geht. In heißem Wasser ist es nur wenig löslicher, als in kaltem. Die gesättigte heiße Gummilösung röthet trocknes Lakmuspapier, wird beim Abkühlen pelzig und haftet nicht mehr am Papier. Ätzkaliflüssigkeit verwandelt das Gummi in eine geronnener Milch nicht unähnliche Substanz und löst es dann auf. Die gelbliche Auflösung läßt nach einiger Zeit das Gummi käsig fallen, das aber mit Kali verbunden ist. Kalkwasser und Ätzammoniakflüssigkeit lösen das Gummi gleichfalls auf. Wird der Auflösung des Gummi eine Ätzkalilösung und zugleich Kupferoxydhydrat zugesetzt, so erfolgt sofort ein flockiger, aus Gummi und Kupferoxyd bestehender Niederschlag. Kieselfeuchtigkeit trübt anfangs die Gummiauflösung, dann schlagen sich weiße Flocken nieder; schwefelsaures Eisenoxyd erzeugt darin gelbe Flocken oder verwandelt sie in eine gelbe gallertartige Masse. Bleiessig fällt die Gummilösung als einen weißen käsigen Präcipitat; durch Bleizucker erleidet sie aber keine Veränderung. Wird die Gummilösung mit Ammoniak und dann mit Bleisalpeterlös. bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion versetzt, so entsteht ein aus gleichen At. Gummi und Bleioxyd bestehender neutraler Präcipitat. Mit salpetersaurem Queckſilberoxydul bildet sich ein weißer Niederschlag, der durch Umrühren wieder aufgelöst, durch hinzugegossenes Wasser von neuem gefällt wird und nach einigen Stunden eine schwach rosenrothe Farbe annimmt. Gallusaufguß und Gerbstoff fällt sie nicht. Das arabische Gummi vermag die Zersetzung des Queckſilbersublimats durch Kalkwasser zwar aufzuhalten, wiewohl nicht ganz zu verhindern. Borax, der Gummilösung zugesetzt, verwandelt sie in eine compacte, etwas elastische, leicht ohne Faden zu ziehende, zertrennbare, auf der Oberfläche glänzende Masse, die beim Reiben zwischen den Fingern nicht klebt, noch solche befeuchtet. Enthält die Gummilösung aber nur $\frac{1}{15}$ Gummi, so hört die Wirkung des Borax auf. Wenn Vitriolöl in der Kälte auf gepulvertes Gummi einwirkt, so verändert sie es in diejenige Varietät, die das Vitriolöl aus Lumpen erzeugt; beim Erhitzen damit wirkt sie aber zerstörend darauf ein. Durch zweistündiges Kochen mit Wasser und wenig Vitriolöl wird es nach **Brugnatelli** (Journ. de Phys. LXXV. S. 430) in Zucker verwandelt. Mit Salpetersäure bildet es bei gelinder Erwärmung Schleimsäure und Äpfelsäure, bei stärkerer Oxydation aber Sauerkleesäure. Chlor, durch eine wässerige Auflösung des Gummi geleitet, soll nach **Vauquelin** Zitronensäure erzeugen;

Digitized by Google

nach Simonin (Ann. de Ch. et de Ph. L. S. 319) scheint diese durch Chlor aus Gummi gebildete Säure aber nicht Zitronensäure zu seyn, sondern mit derjenigen übereinzukommen, welche durch Wirkung von Salpetersäure auf Zucker entsteht, die sich der Äpfelsäure anschließt und nach Berzelius vielleicht bloß ein Gemenge derselben mit Gummi ist. Die fetten Öle macht das Gummi mit dem Wasser zu einer schön weißen Emülsion mischbar; wird Copaivabalsam unter arabischen Gummischleim gerührt, so bildet sich nach dem Verdunsten des Wassers eine compakte Masse, die sich mit dem Finger kneten und in die Länge ziehen läßt. Äther hat auf das Gummi keine Einwirkung. Gummi und Zucker lassen sich, wenn man beide in Wasser auflöst, mit einander verbinden. Durch Verdunsten wird eine vollkommen durchsichtige, feste Substanz, welche nicht kryſtallisirt, erhalten. Durch Alkohol kann man den Zucker abscheiden, wo dann das Gummi, mit noch etwas Zucker verbunden, in einer Form zurückbleibt, die im Äußern sehr viel Ähnlichkeit mit derjenigen Substanz hat, aus welcher die Nester der Wespen gebildet sind. Die bei der trocknen Destillation des arabischen Gummi rückständige Kohle liefert beim Einäschern eine Asche, die aus Kalk, sehr wenig phosphors. Kalk und etwas wenig Eisenoxyd besteht. Das reine Gummi besteht aus 13 At. Kohlenstoff, 24 Wasserstoff, 12 Sauerstoff.

Das Senegal-Gummi kommt meistens in großen, rundlichen, mitunter hohlen, rauhen, gelben Stücken von großmuschlichem, stark glasglänzendem Bruch vor und unterscheidet sich vom arabischen Gummi dadurch, daß 5 Theile Wasser von + 15° mit 4 Theilen dieses Gummi, ohne zu schäumen, eine Gallerte bilden, daß es ein größeres Vermögen, Öle zu involviren und eine größere Empfindlichkeit auf Eisenoxydsalze zeigt (s. Herberger in B. Repert. 47. S. 19). — Das Torgummi (von der Seestadt Tor am rothen Meer oder vom Tor-Gebirge), welches in ledernen Schläuchen über Alexandrien bisweilen zu uns kommt, erscheint beim Öffnen der Schläuche durch Zerschlagen mit dem Beile als eine vollkommen durchsichtige, gelbe oder röthlichbraune, fast weiche Masse, von glänzendem, nicht glasigem Bruch, schwachem, fadem, süßlichem Geruch und fast keinem Geschmack; löst sich sehr leicht in kaltem Wasser und zergeht sehr schnell im Munde.

Dem arabischen Gummi steht zunächst der in kaltem Wasser lösliche Theil des Kirsch- und Pflaumen-Gummi, des Traganths, vieler Schleim- oder Gummi-Harze und das in den meisten Pflanzen vorkommende Gummi, welches mittelst kalten Wassers aus ihnen erhalten wird, leicht darin löslich ist und damit eine zähe, klebende Verbindung, wie das arabische Gummi, liefert. Doch unterscheiden sich die verschiedenen Gummiarten sowohl von dem arabischen Gummi, als auch unter sich in mancherlei Eigenschaften; so sind sie bald mehr, bald weniger braun gefärbt; manche sind hygroscopisch, werden aus ihrer Lösung durch Kieselfeuchtigkeit nicht gefällt, aber öfters durch Gallusaufguß niedergeschlagen, oder sie sind auf irgend eine andere Weise modifizirt. — Das durch gelindes Rösten des Stärkmehls bis zur gelblich-

Digitized by Google

braunen Farbe erzeugte Gummi (Stärkmehlgummi), welches durch Ausziehen der gerösteten Stärke mit kaltem Wasser und Abdampfen erhalten wird, ähnelt im Äußern blaßgelbem arabischem Gummi, ist leicht in kaltem Wasser löslich, gibt aber mit Salpetersäure keine Schleimsäure, sondern nur Sauerkleesäure und seine stark gefärbte Lösung wird nicht durch Kieselfeuchtigkeit, sondern durch Gallusaufguß oder Gerbstofflösung, Bleiessig und salpetersaures Quecksilberoxydul, sonst aber durch kein Metallsalz gefällt. Mit diesem kommt das durch Behandlung des Stärkmehls mit Schwefelsäure darstellbare Gummi ganz überein. Das durch Einwirkung der Diastase bei 65—70° auf Stärkmehl gebildete und durch Fällen der Dextrinlösung mit Alkohol u. s. w. erhaltene Dextrin-Gummi ist stark hygroscopisch, schwer zu trocknen, hängt sich stark an, so lange es noch etwas Wasser enthält, ist in kaltem Wasser und schwachem Alkohol vollständig löslich und seine Lösung wird weder durch Bleiessig, noch schwefels. Eisenoxyd, noch Gallusaufguß oder Gerbstoff gefällt. — Das durch Selbstzersetzung des Kleisters und des Stärkmehlwassers entstandene Gummi hat viel Ähnlichkeit mit dem durch Rösten des Stärkmehls entstehenden Gummi, wird aber nicht, wie dieses, durch Bleiessig noch Gerbstoff aus seiner Lösung niedergeschlagen. Diese sämmtlichen Stärkgummi-Arten werden nur dann von Jod gefärbt, wenn sie noch unverändertes Stärkmehl enthalten. Bei der Selbstzersetzung (schleimige Gährung) des rohen (Kleber oder fermenthaltigen) Zuckersaftes (wobei er seinen süßen Geschmack verliert, zähflüssig und klebrig wird), der Loh- und ähnlicher Brühen, der jungen (Ferment und wenig alkoholhaltigen) Weine u. s. w. (wobei sie eine zähe Beschaffenheit erlangen) wird ein Gummi gebildet, das durch Alkohol gefällt, ausgewaschen und getrocknet in durchscheinenden gelben Blättchen von fadem Geschmack erscheint, die mit kaltem Wasser etwas schwerer, als arabisches Gummi eine dicke und fadenziehende Lösung geben und, mit Salpetersäure behandelt, bloß Sauerkleesäure liefern. Durch Säuren und Gerbstoff kann die schleimige Gährung solcher Flüssigkeiten verhindert werden. — Durch Behandlung der Pflanzenfaser mit kalter Schwefelsäure (auf 6 Theile Leinenlumpen, Papier, Sägespäne ꝛc. 8½ Th. Vitriolöl) unter öfterem Umrühren, bis das Ganze in eine zähe klebrige Masse verwandelt ist, die man hierauf mit Wasser verdünnt, die in der Flüssigkeit enthaltene Schwefelsäure mit Bleioxyd ausfällt, das Bleioxyd aus der filtrirten Lösung mit Schwefelwasserstoff entfernt und dann das Filtrat abdampft, wird ebenfalls ein Gummi erhalten, welches dem arabischen ähnlich ist, aber noch etwas veränderte Schwefelsäure enthält. — Wird nach Hermbstädt (Trommsd. n. J. XXII. St. 2. S. 270) 1 Theil rauchender Salpetersäure mit 6 Th. Alkohol behandelt, so bleibt nach Abdestilliren des Salpeteräthers und Alkohols ein Rückstand, in dem eine dem arabischen Gummi völlig gleichende Substanz aufgelöst ist.

Der Schleim (Mucilago) hat zwar große Ähnlichkeit mit dem Gummi, ist aber in trocknem Zustande nicht durchsichtig, sondern von trüber Beschaffenheit, hat keinen muschlichen Bruch, wie das Gummi, sondern einen körnigen,

Digitized by Google

fühlt sich rauh an und gibt mit Wasser keine vollkommen durchsichtige Auflösung, die nicht klebrig, sondern zwischen den Fingern schlüpfrig ist, sich auch nicht in so lange Fäden, wie die Gummilösung, ziehen läßt. Im Geschmack kommt er mit dem Gummi überein, oder hat vielmehr gleich diesem keinen oder doch nur einen unbedeutend faden Geschmack. Die Schleimauflösung wird häufig durch Säuren und viele Salze, welche die Auflösung des Gummi nicht verändern, gefällt, z. B. durch Alaun, Zinnsolution, Bleizucker; dagegen wird sie durch Kieselfeuchtigkeit nicht präcipitirt und auch durch Borarlösung nicht verdickt. Durch Salpetersäure wird er in der Hitze in Sauerkleesäure, in Schleimsäure und Kohlenstickstoffsäure umgewandelt. Der Schleim ist ein Bestandtheil vieler Pflanzen und ihrer Theile, z. B. des Flohsamens, des Leinsamens, der Quittenkerne, der Eibischwurzeln, Schwarzwurzel und vieler anderen mehr; er wird aus den Vegetabilien auf gleiche Art, wie das Gummi, nehmlich durch Ausziehen derselben mit kaltem oder heißem Wasser, Präcipitiren mit Alkohol ꝛc. dargestellt. Übrigens gilt von dem Schleim dasselbe, wie vom Gummi, daß er nehmlich ebenfalls verschiedener Modification fähig ist, je nachdem er aus diesem oder jenem Vegetabil abstammt. Die in der Medizin am häufigsten gebrauchten Schleime sind folgende:

a.) Der Leinsamenschleim (Mucilag. sem. lini). Dieser Schleim hat seinen Sitz in der Schale des Kerns, und ein Theil der unzerquetschten Samen kann **16** Theile darauf gegossenes kochendes Wasser in einen ziemlich dicklichen Schleim verwandeln. Kaltes Wasser zieht nach Pfaff den Schleim nicht aus. Beim Verdampfen der Flüssigkeit bleibt der Schleim als eine braune Materie zurück. Er besteht aus einem dem arabischen Gummi ziemlich ähnlichen Stoff und einer andern dem animalischen Mucus gleich kommenden Substanz, enthält aber außerdem auch noch mehrere Salze beigemischt. Die Essigsäure, welche der Leinsamenschleim gewöhnlich zeigt, scheint sich erst darin bei Luftzutritt zu erzeugen, da der durch Schütteln des Samens mit kaltem Wasser bereitete Auszug Lakmus nicht röthet. Essigsaures Bleioxyd und Zinnchlorür fällen den Schleim aus seiner Lösung in Flocken, nicht aber schwefels. Eisenoxyd. Bei der trocknen Destillation gibt er außer den gewöhnlichen Produkten vegetabilischer Stoffe auch viel mit Essigsäure verbundenes Ammoniak.

b.) Quittensamenschleim (Mucilago sem. cydoniorum). Der in der äußern Schale der Quittensamen enthaltene Schleim wird aus den unzerquetschten Samen von kaltem Wasser leicht aufgenommen. **1** Th. Samen macht **40** Theile Wasser bei anhaltendem Schütteln sehr schleimig; beim Zerstoßen der Quittenkerne mit Wasser wird ein minder klarer Schleim gewonnen. Der Quittenschleim wird durch Bleiessig sehr ausgezeichnet in dicken weißen Flocken gefällt, desgleichen auch durch Bleizucker, jedoch unvollkommener und dann noch durch Säuren und verschiedene andere Stoffe mehr. Wird eine mit Quittenschleim versetzte Sublimatauflösung durch Kalkwasser niedergeschlagen, so erscheint der Niederschlag von derselben gelben Farbe, als

Digitized by Google

wenn kein Schleim vorhanden geweſen wäre, dagegen der arabiſche Gummiſchleim dieſen Niederſchlag verhindert, ſo daß die Miſchung vollkommen hell bleibt und nur ganz leicht opaliſirt. Kreoſotwaſſer, welches in verdünnten wäſſerigen Löſungen von arabiſchem Gummi und von Kirſchgummi in einigen Tagen Trübung und einen reichlichen Niederſchlag hervorbringt, äußert unter gleichen Umſtänden auf den Quittenſchleim keine Einwirkung. Der Quittenſchleim kann im Waſſerbade vorſichtig bis zur Trockne abgedampft und dann zur Bereitung des flüſſigen Schleims verwendet werden.

c.) Althaeaſchleim (Mucilag. rad. alth.). Durch Maceration der Wurzel mit kaltem Waſſer wird der Schleim in ziemlich reiner Beſchaffenheit erhalten; kocht man aber die Wurzel mit Waſſer aus, ſo löſt ſich zugleich das in den Pflanzen enthaltene Stärkmehl als Kleiſter mit auf.

d.) Aus den Zwiebeln des Hyacinthus non scriptus kann ſehr viel Schleim gezogen werden, wenn man dieſelben mit dem 4fachen Gewicht Waſſer zerreibt, den Brei durch Leinwand drückt, die Flüſſigkeit ſich abſetzen läßt und dann dieſelbe von dem Bodenſatz klar abgegoſſen in geölten, flachen Formen, entweder in der Sonne oder in einer Trockenſtube verdunſtet.

. Das Baſſorin macht einen Beſtandtheil des Baſſoragummi und des Traganths aus. Es wird abgeſondert erhalten, wenn man das Baſſoragummi in einer großen Menge Waſſer vertheilt, das hiedurch in gallertförmigem Zuſtande ſich abſondernde Baſſorin durch Abgießen und Filtriren durch Leinwand von der Flüſſigkeit trennt, den ungelöſten Rückſtand wohl auswäſcht und trocknet. Es iſt dem gemeinen Gummi dem äußern Anſehen nach ſehr ähnlich, farblos, durchſichtig bis durchſcheinend, oder mehr oder weniger gelb oder braun gefärbt, nur ſchwer pulveriſirbar und geruch- und geſchmacklos. Auf der Zunge erweicht es ſich bloß, eine körnig ſchlüpfrige Maſſe bildend, ohne zu zergehen, und löſt ſich weder in kaltem noch in kochendem Waſſer auf. In kaltem Waſſer erweicht es ſich jedoch, ſehr ſtark aufquellend und mit dem 50fachen Gewicht eine ſteife durchſichtige, ſchlüpfrige Gallert gebend, mit welcher reine Alkalien, ſo wie Kieſelfeuchtigkeit klare Löſungen liefern. Durch Salpeterſäure wird das Baſſorin in Sauerkleeſäure und Schleimſäure verwandelt, ſo wie es ſich endlich bei lange anhaltendem Kochen in Waſſer auflöſt und in gemeines Gummi übergeht. — Der Traganth, welcher in wurmförmigen, weißen, undurchſichtigen, zähen, nur in einem erwärmten Mörſer zu pulvernden Stücken zu uns kommt, beſteht aus 57 in Waſſer löslichem, dem arabiſchen Gummi gleich kommendem und 43 unauflöslichem, dem Baſſorin ähnlichem Gummi. Letzteres wird ſowohl durch lange anhaltendes Kochen mit Waſſer, als auch durch Zuſatz von etwas Vitriolſäure, Salzſäure, Salpeterſäure oder Ammoniak und zwar durch dieſe Zuſätze ſchneller, in gewöhnliches Gummi übergeführt. Nach einer Beobachtung von Vogel wird dicker Traganthſchleim durch Zuſatz von pulveriſirtem arabiſchem Gummi ganz dünnflüſſig, wie arabiſcher Gummiſchleim, Fromherz hat auch nachgewieſen, daß das Traganthgummi Stärkmehl enthalte. Aus dem Kirſchen-, Pflaumen- und Mandel-Gummi läßt ſich ebenfalls durch Einweichen in kaltem Waſ-

Digitized by Google

ſer, Auswaſchen und Trocknen des ungelöſten Rückſtandes ein dem Baſſorin ähnliches Gummi darſtellen, das den Namen Ceraſin erhalten hat, ſich aber nur dadurch von dem Baſſorin zu unterſcheiden ſcheint, daß es leichter durch Kochen mit Waſſer in gemeines Gummi verwandelt wird.

Der Thierſchleim (Mucus) iſt von dem Pflanzenſchleim gänzlich verſchieden. Er macht einen Hauptbeſtandtheil der von den Schleimhäuten ſecernirten Flüſſigkeiten aus, kommt auch im Speichel und der Galle vor, ſcheint aber nach Beſchaffenheit der Flüſſigkeiten oder Stoffe, deren Einwirkung auf die Schleimhäute er verhindern oder denen er widerſtehen ſoll, mit einem verſchiedenen chemiſchen Verhalten ausgeſtattet zu ſeyn. Er wird durch Auswaſchen einer abgeſonderten, noch mit den Salzen des Blutwaſſers u. ſ. w. geſchwängerten, ſchleimigen Flüſſigkeit mit Waſſer und Trocknen des unlöslichen Rückſtandes erhalten, und ſtellt ſodann eine durchſcheinende, ſpröde und geſchmackloſe Subſtanz dar, die in Waſſer und Alkohol unauflöslich iſt, mit Waſſer aber allmählig zu einem durchſichtigen, ſchlüpfrig-gelatinöſen und fadenziehenden Hydrat aufquillt, das in der Hitze nicht gerinnt, in wäſſerigen Säuren ſich zum Theil auflöſt, zum Theil coagulirt; mit wäſſerigen Alkalien eine durch Säuren in Flocken fällbare Löſung gibt und mit Gerbſtoff coagulirt. Durch Kochen mit Waſſer erleidet der friſche Schleim keine Veränderung. Bei der trocknen Deſtillation gibt er die gewöhnlichen Produkte der ſtickſtoffhaltigen Subſtanzen.

Der Naſenſchleim iſt anfangs dünnflüſſig, wird aber bald durch den Luftwechſel beim Athmen (mittelſt Verdunſten des Waſſers und Sättigung des ihn flüſſig machenden Alkali mit Kohlenſäure) dickflüſſig oder ganz trocken, gerinnt beim Kochen mit Waſſer jedoch nicht und enthält neben etwas Eiweißſtoff und mehreren Salzen, auch eine geringe Menge Natrum.

Der Speichelſchleim, Mundſchleim des Menſchen läßt ſich erhalten durch Vermiſchung des Speichels mit deſt. Waſſer, worans der Schleim ſich allmählig zu Boden ſetzt und auf dem Filtrum geſammelt werden kann. Er iſt weiß und enthält phosphorſaure Erdſalze eingemengt. In Ätzlauge löſt er ſich mit Zurücklaſſung der erdigen Salze (Weinſtein der Zähne) auf. — Der Gallenſchleim oder Schleim der Gallenblaſe gleicht ſehr dem Naſenſchleim; iſt aber durchſichtiger und durch die Galle gelb gefärbt; getrocknet wird er durch Aufquellen in Waſſer ſchlüpfrig, verliert durch Alkohol ſeine ſchleimige Beſchaffenheit gänzlich, und gibt mit Säuren im Waſſer unlösliche, durch Alkalien aber wieder zu trennende Verbindungen. — Der Harnſchleim, Schleim der Harnwege, begleitet den Urin, worin er theils aufgelöſt, theils mechaniſch beigemengt iſt. Der letztere ſcheidet ſich ab, wenn der Urin einige Zeit ruhig ſtehen bleibt. Im trocknen Zuſtande iſt er durchſichtig, hat ſeine ſchleimigen Eigenſchaften verloren und nimmt zuweilen eine roſenrothe Farbe und körnige Beſchaffenheit an.

Die von Prouſt aus Borrago officinalis abgeſondert dargeſtellte ſtickſtoffhaltige, ſchleimige Materie ſcheint ſich dem Thierſchleim anzureihen, ſo

Digitized by Google

anzureihen, so wie auch das Phytokoll und das Pseudotorin, welche in den meisten wässerigen Pflanzenauszügen sich finden, rein aber noch nicht dargestellt worden sind, durch ihren Stickstoffgehalt sich dem Thierschleim nähern. Der Algenschleim steht ebenfalls zwischen Thier- und Pflanzenschleim in der Mitte, ist im feuchten Zustande schmutzig weiß, durchscheinend, elastisch, geschmack- und geruchlos, schwerer als Wasser und trocknet zu einer graulich-bräunlichen, etwas elastischen, leicht zu zerbröckelnden Masse ein. In Wasser schwillt er auf, ohne sich zu lösen, und ist in Alkohol, Äther und Ölen unauflöslich. Die Algengallert, welche aus dem an den Küsten des atlantischen Oceans vorkommenden Korigeen oder irländischen Perlmoos (Fucus crispus L.) zum Arzneigebrauch bereitet wird, macht gleichsam das Mittelglied zwischen Schleim und Leim, indem sie in Alkohol unauflöslich ist und einen geringen Stickstoffgehalt besitzt. In wasserhaltigem Zustande bildet sie ein farbloses und durchsichtiges Gelée, trocknet zu einer farblosen, durchscheinenden Haut von einigem Glanze ein, ist geruch- und geschmacklos, in Speichel sich nach und nach schleimig auflösend. Vor dem Löthrohr verkohlt sie ruhig unter brenzlichem, etwas stechendem Geruche, zuletzt unter Erglühen. Im Glaskolben erhitzt gibt die Gallert braunes Brenzöl und Dämpfe von essigs. Ammoniak und Wasser. In kaltem Wasser ist sie ziemlich, in kochendem in allen Verhältnissen löslich, und beim Erkalten bei nicht zu großer Verdünnung eine mäßig steife Gallerte bildend. Die Lösung verhält sich gegen Reagentien neutral und wird durch Alkohol gefällt. In Alkohol ist sie unauflöslich, durch längeres Liegen darin wird sie aber undurchsichtig. In Äther schwillt sie auf ohne sich zu lösen; in Chlorwasser und wässerigen Mineralsäuren ist sie aber leicht auflöslich. Ihre Auflösung wird durch Bleiessig flockig-gelatinös, durch Eisenchlorid weißgelb präcipitirt; gegen Gerbstoff, Gallustinktur, Jod, Silbersalze, Quecksilbersalze, Bleizucker und schwefels. Kupferoxyd verhält sie sich indifferent. Zum Arzneigebrauch wird das Korigeen mit Wasser übergossen, welches man nach 10 Minuten wieder abgießt, und sodann ½ Unze in ½ Pinte frischer oder ungerahmter Milch bis zur Consistenz von warmer, durchgeseihter Gallert kocht und hierauf mit etwas Zucker oder Honig versetzt.

Naphtha. Naphtha.

Gewöhnlich macht man zwischen Äther und Naphtha keinen Unterschied. Ich habe es jedoch mit Gmelin (Handb. d. Chem. 3. Ausg. S. 314) und Fechner (Repert. d. organ. Chemie 1. Th. S. 1491) für zweckmäßiger erachtet, die Benennung Äther bloß für diejenige Flüssigkeit zu gebrauchen, welche durch Einwirkung der Schwefel-, Phosphor-, Arsenik- und Flußborsäure auf Alkohol entsteht und die nach Liebig das Oxyd eines eigenen Radikals (Äthyl) ist; mit dem Namen Naphtha aber diejenigen Produkte zu bezeichnen, in welchen der Äther mit einer Sauerstoffsäure chemisch verbunden ist, oder die aus Äthyl und dem Radikal einer Wasserstoffsäure entstanden sind. Die Naphthen werden bei Behandlung mit wässerigen Alkalien

Digitized by Google

zersetzt, die Säure verbindet sich mit dem Alkali und das Wasser desselben mit dem Äther zu Alkohol. Bei den aus Äthyl und einem Salzzeuger bestehenden Naphthen geht der Sauerst. und das Hydratwasser des Alkali an das Äthyl über, verwandelt dieses in Alkohol und das hergestellte Alkalimetall verbindet sich mit dem Salzzeuger zu einem Haloidsalze. Von diesen Naphthaarten sind nur die Essignaphtha, Salpeternaphtha und Salznaphtha als Arzneimittel aufgenommen worden.

a.) **Naphtha aceti, Aether aceticus. Essignaphtha. Essigäther.**

Die Essignaphtha bildet sich, wenn ein Gemisch von concentrirter Essigsäure mit Alkohol und Schwefels. oder Alkohol, Schwefelsäure und ein essigsaures Salz der Destillation unterworfen wird. Thenard (Fechners Repert. d. org. Ch. 1. B. S. 1560) gibt zur Darstellung derselben folgende Vorschriften: 1.) 100 Theile Alkohol von 0,83 sp. G., 63 Th. concentrirte Essigsäure und 17 Th. Vitriolöl werden mit einander vermischt, von dem Gemisch aus einer mit einer Vorlage versehenen Retorte 125 Theile abdestillirt, das Destillat ungefähr ¼ Stunde lang mit 10—12 Theilen Kalihydrat in Berührung gesetzt und dann die oben aufschwimmende Naphtha von der untern, aus Alkohol und Kali bestehenden, Flüssigkeit abgesondert. 2.) Man bringe 3 Theile trocknes essigsaures Kali in eine Tubulatretorte und übergieße dasselbe mit einer Mischung aus 3 Theilen Alkohol und 2 Theilen Vitriolöl. Nach anlutirter Vorlage destillire man bis zur Trockne, setze dem Destillat wieder ¼ seines Gewichts Vitriolöl zu und destillire es noch einmal, durch welches Verfahren so viel Naphtha erhalten wird, als Alkohol angewendet worden. Die Preuß. Pharmacop. schreibt vor, 12 Th. ausgetrocknetes essigsaures Natrum, 6 Th. Vitriolöl und 10 Th. Alkohol bei gelindem Feuer bis zur Trockne zu destilliren, das Destillat auf den Rückstand zurückzugießen und aufs Neue so lange zu destilliren, als Naphtha übergeht. Der erhaltenen Flüssigkeit ist dann ein Gemisch von gleichen Theilen Wasser und Liq. kali acetici so lange zuzusetzen, bis die Trennung der Naphtha vollständig erfolgt und diese auf der zugesetzten Salzflüssigkeit schwimmt. Die mittelst eines Scheiderrichters abzusondernde Naphtha muß dann nochmals über etwas gebrannte Magnesia oder Kalkhydrat rectificirt werden. Nach von Mons (Geig. Magazin März 1830) ist die beste Bereitungsart der Essignaphtha die, daß man getrocknetes essigsaures Kali oder Natrum mit einfachem Alkoholhydrat 8 Tage digerirt, dann in eine Retorte bringt und noch etwas mehr Vitriolöl, als zur Zerlegung des Salzes erforderlich ist, hinzusetzt. Am vortheilhaftesten bedient man sich aber zur Bereitung der Essignaphtha des Bleizuckers, wozu Liebig das zweckmäßigste Verhältniß bestimmt hat (Ann. d. Phar. V. S. 25). Es werden nach ihm 16 Th. wasserfreier Bleizucker, 5 Theile Schwefelsäure und 4½ Th. abs. Alkohol mit einander destillirt. Auch folgende Vorschrift läßt sich mit Vortheil benutzen: 40 Th. Bleizucker, 23 Th. Vitriolöl und 20 Th. Alkohol werden zusammen bis zur Trockne aus einer Retorte destillirt, aus dem Destillat mit Ätzlauge oder

Digitized by Google

Liq. kal. acet. die Naphtha abgeschieden und diese dann für sich bis auf einen geringen Rückstand rectifizirt. Man kann die Destillation der Essignaphtha sowohl aus einer Retorte, als auch aus einem Glaskolben mit aufluttirtem Helm vornehmen. Die Fugen lutirt man mit eingeweichter Blase oder verschließt bloß den Rand der Vorlagenmündung durch Eindrückung eines etwas steifen aus weißem Bolus, Silberglätte und Leinölfirniß angefertigten Teigs und bringt dann die Destillation durch Erhitzen der Sandkapelle im Gang. Um die atmosphärische Luft aus der Geräthschaft entweichen zu lassen, muß man eine Stecknadel (oder einen dünnen Drath) mit einkitten *), die man jetzt herauszieht, sie aber sogleich wieder eindrückt, so bald die Destillation begonnen hat. Die Mischung muß mit gehöriger Vorsicht möglichst schnell ins Kochen gebracht und bei gelindem Sieden erhalten werden, bis keine Naphtha mehr übergeht. Die Vorlage, welche geräumig genug seyn muß, wird in eine Schüssel, die mit kaltem Wasser gefüllt ist, gelegt oder durch befeuchtete Lappen kalt erhalten. Auch ist bei der Bereitung der Essignaphtha zu beobachten, die Mischung aus Vitriolöl und Alkohol, die man auf die oben bei Äther angegebene Art veranstaltet, erst dann auf das essigsaure Salz zu gießen, wenn sie kalt geworden ist, und das Ganze erst 24 Stunden zusammen stehen zu lassen, bevor man zur Destillation schreitet. Das erhaltene Destillat (die rohe Essignaphtha) enthält nebst Essignaphtha noch Alkohol, gewöhnlich auch freie Essigsäure, Wasser und bisweilen schweflige Säure oder Schwefelsäure. Die Scheidung der Naphtha von dem Destillate bewirkt man mit einer Auflösung des essigsauren Kali, wie bereits oben angegeben worden ist (oder auch mit Kali tartaric., welches die freie Säure begierig bindet), wodurch schweflige oder Schwefelsäure entfernt werden, und rectificirt dann die Naphtha aus einer kleinen Retorte mit sehr kalt gehaltener Vorlage bis zum Erscheinen einer phlegmatischen, nicht mehr ätherischen Flüssigkeit. Die erhaltene reine Naphtha wird am besten in kleinen Gläsern mit eingeriebenen Stöpseln an einem kühlen Orte aufbewahrt. Man kann die Scheidung der rohen Naphtha auch mit Ätzkali bewerkstelligen, wenn man dieselbe mit einer verdünnten Ätzlauge schüttelt; da aber Ätzkali (wiewohl nicht so sehr schnell) zersetzend auf die Essignaphtha einwirkt, so ist das essigsaure Kali und die nachherige Rectification vorzuziehen (siehe auch Scharlau über Bereitung der Essignaphtha im Ph. Centr. B. 1832. S. 871). Liebig stellt die Essignaphtha dadurch rein dar, daß er sie durchs Erwärmen bis zu 40° C. (sie siedet erst bei 74) von beigemischtem Äther vollkommen befreit und dann durch wiederholte Digestion mit Chlorcalcium allen Alkohol und alles Wasser entfernt. Zuletzt ist die Essignaphtha noch einmal für sich zu destilliren, um sie von dem nach vollständiger Befreiung von Wasser

*) Das Einkitten einer Stecknadel oder eines Draths ist bei allen Destillationen, wo man ein Lutum anbringt, sehr zu empfehlen; man kann dadurch der atmosphärischen Luft, die sonst die Gefäße sehr oft zersprengt, einen Ausweg gestatten und die Anwendung complicirter Apparate unnöthig machen.

Digitized by Google

und Alkohol aufgenommenen Chlorcalcium zu trennen. Bei der Reinigung der rohen Naphtha ist eine zu große Menge Waschwasser zu vermeiden, weil dieses viel Naphtha auflöst. Aus den Waschwassern kann übrigens durch Destillation Naphtha und Alkohol wieder gewonnen werden. Der Rückstand von der Bereitung der Essigsäure mittelst eines essigsauren Salzes und Schwefelsäure ist ein schwefelsaures Salz, da sich die Schwefelsäure wegen näherer Verwandtschaft mit der Base verbunden und die Essigsäure getrennt hat, und enthält noch freie Schwefelsäure nebst Essigsäure, kann daher dazu dienen, Alkohol, den man darüber abzieht, in Spirit. acetic. aether. (einer Auflösung der Essignaphtha in Alkohol) zu verwandeln.

Die Essigsäure kann zwar für sich allein mit dem Alkohol Naphtha erzeugen, wenn man ein Gemisch aus gleichen Theilen Alkohol und concentr. Essigsäure 3 bis 4mal fast bis zur Trockne, zuletzt aber nur bis zur Hälfte destillirt, wo sich aus dem Destillat durch Kalilauge oder Kalkwasser die Naphtha scheiden läßt, allein die Ausbeute an Naphtha ist nur sehr gering, während ein kleiner Zusatz von Schwefels. die Essignaphthabildung sehr merklich befördert. Man hat daher bei ihrer Bereitung stets dahin zu sehen, daß etwas mehr Schwefels. in der Mischung vorhanden, als zur Zersetzung des essigs. Salzes erforderlich ist, oder, wenn man sie unmittelbar aus Essigsäure und Alkohol darstellen will, etwas Schwefelsäure zuzusetzen. Man hat die Essignaphtha bald für eine chemische Verbindung der wasserfreien Essigsäure mit Alkohol, bald für eine Zusammensetzung aus gleichen Atomen Äther und Essigsäure erklärt. Sie besteht nach Liebig aus 8 At. Kohlenstoff, 16 Wasserstoff und 4 Sauerstoff und wird von ihm als aus Äther und Essigsäure bestehend angesehen.

Die Essignaphtha ist eine vollkommen klare, farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige, neutrale Flüssigkeit, welche sich durch einen eigenthümlichen, sehr durchdringenden, höchst erquickenden Geruch (entfernt dem der concentrirten Essigsäure ähnlich) und angenehmen kühlend gewürzhaften Geschmack auszeichnet. Der Geruch der mittelst eines essigsauren Alkali erhaltenen Naphtha ist aber bei weitem angenehmer, als bei der mittelst Bleizucker dargestellten. Ihr spec. Gew. beträgt 0,89. Sie kocht bei 74°, verdunstet ohne Rückstand, destillirt unverändert aus einer Retorte über und verbrennt unter Entwicklung eines angenehmen Geruchs nach Essigsäure mit hellgelber Flamme und hinterläßt dabei einen säuerlichen Rückstand. Bei ihrem Verdunsten an freier Luft bringt sie eine starke Kälte hervor. Sie löst sich in 7 Theilen Wasser vollkommen auf und verbindet sich mit dem Alkohol in allen Verhältnissen; 1 Th. Essignaphtha und 3 Theile Alkohol geben den versüßten Essiggeist Spiritus acetico-aethereus, Liquor anodynus vegetabilis. Gegen ätherische Öle, Harze u. s. w. verhält sie sich, wie Äther. Phosphor löst sie nur in unbedeutender Menge auf. Wird sie mit Salzsäure erhitzt, so scheidet sich Essigsäure aus, indem leichter Salzäther entsteht und Salpetersäure bildet mit ihr unter Bloßlegen von Essigsäure Salpeternaphtha. Bringt man

Digitized by Google

in Wasser gelöste Essignaphtha mit der Hälfte ihres Gewichts Kalihydrat zusammen, so verschwinden Geruch und Geschmack derselben gänzlich. Wird sie über Ätzkali oder kohlensaure Alkalien abdestillirt, so wird sie zerlegt, essigsaure Salze werden gebildet, und Alkohol geht über. Die Alkalien verbinden sich hiebei mit der Essigsäure, und indem sie ihr Hydratwasser an den 2ten Bestandtheil der Naphtha, den Äther, abtreten, wird Ätherhydrat oder Alkohol gebildet, der in der Vorlage überdestillirt. Die ganz reine Essignaphtha löst beim Schütteln mit Chlorcalcium eine beträchtliche Menge davon auf, wird dick und erstarrt gänzlich zu einem festen krystallinischen Brei, welcher eine wahre chemische Verbindung beider darstellt. Enthält die Essignaphtha nur die geringste Spur Wasser, so entsteht diese Verbindung nicht; auch wird sie durch Zusatz einiger Wassertropfen sogleich zersetzt unter Ausscheidung der (hiebei aufschwimmenden) Naphtha. Durch Destillation im Wasserbade läßt sich die Essignaphtha aus der Verbindung ganz rein abdestilliren, ohne daß Schmelzen der Verbindung erfolgt. Durch Pressen zwischen Druckpapier kann man diese Verbindung ganz trocken erhalten. An der Luft wird sie zersetzt, indem Wasser die Naphtha verdrängt; doch zerfließt sie gänzlich erst nach einigen Stunden.

Gute Essignaphtha darf nicht sauer reagiren, nicht schweflig oder nach Schwefeläther riechen und keine fremdartigen Beimischungen enthalten. Wassergehalt zeigt trocknes kohlensaures Kali an, welches dann darin mehr oder weniger feucht wird, außerdem trocken bleibt. Ihr spez. Gew. ist 0,895; wenn sie daher specifisch leichter befunden wird, so ist auf einen Gehalt von Alkohol zu schließen. Blei und überhaupt metallische Salze werden durch Schwefelwasserstoff an den gefärbten Niederschlägen erkannt. Beim Anzünden der Naphtha an freier Luft verbrennt zuerst der verbrennlichere Theil derselben, nehmlich der Äther, daher Essignaphtha, die einige Zeit gebrannt hat, jetzt stark sauer reagirt. Nach Döbereiner findet sich die Essignaphtha schon fertig gebildet in vielen französischen Weinen und fast in jedem gelagerten Essig. Der aus den ersteren gewonnene Branntwein, welcher unter dem Namen Cognac bekannt ist, enthält daher stets nach demselben eine kleine Menge Essignaphtha.

Den versüßten Essiggeist, Spiritus aceticо-aethereus, kann man auch durch Destillation nach den bei der Essignaphtha gegebenen Vorschriften bereiten, wenn man die Menge des daselbst vorgeschriebenen Alkohols viersach nimmt; es geht dann kein Äther über, sondern alle entstandene Naphtha bleibt in dem zugleich destillirenden Alkohol aufgelöst. Das Destillat enthält aber auch Wasser und freie Essigsäure, weshalb es durch eine gelinde Rectification über gebrannte Magnesia zu reinigen ist. Daß man die nach der Destillation in der Retorte zurückbleibende Essigs. mehreremale durch Behandlung mit Alkohol auf versüßten Essiggeist benutzen kann, ist schon oben erwähnt worden.

Digitized by Google

b.) Naphtha muriatica. Aether muriaticus. Salznaphtha. Salzäther.

Man unterscheidet leichte und schwere Salznaphtha. Erstere wurde zwar schon von ältern Chemikern dargestellt; allein die große Flüchtigkeit derselben machte ihre Bereitung sehr schwierig, bis endlich Basse, Gehlen und Thenard zweckmäßige Methoden auffanden, nach denen nun ihre Darstellung auf eine sichere Weise bewerkstelligt werden kann. Die leichte Salznaphtha bildet sich bei der Einwirkung des salzsauren Gases oder der concentrirten wässerigen Salzsäure auf Alkohol, und wenn ein Gemisch aus gleichen Theilen Zinnchlorid oder Zinkchlorid, oder Antimonchlorür und absolutem Alkohol der Destillation unterworfen wird. Man mische gleiche Volumtheile absoluten Alkohol und möglichst concentrirte Salzsäure zusammen, oder lasse salzsaures Gas bis zur Sättigung in absoluten Alkohol treten und destillire das Gemisch aus einer gläsernen Retorte, in der sich zur Verhütung des starken Blasenwerfens einige Sandkörner befinden. Von der Retorte geht eine mit Welterscher Sicherheitsröhre versehene Röhre bis auf den Boden einer der Retorte an Capacität gleichen, zur Hälfte mit Wasser von 20—25° Wärme gefüllten tubulirten Flasche, aus welcher eine andere gebogene Röhre in ein langes, enges, recht trocknes und mit einem Gemenge von Kochsalz und Schnee oder gepulvertem Eis umgebenes Glas taucht, dessen Öffnung mit einem Stöpsel zu verschließen ist, in welchen ein kleines Loch gebohrt worden, damit die Luft des Gefäßes und der in derselben aufgelöste kleine Theil des Naphthadunstes entweichen könne. Man bringt nun das Gemisch in der Retorte durch schwaches Kohlenfeuer allmählig bis zum Sieden, dieses so lange unterhaltend, als noch Blasen aus der mit der Retorte verbundenen Röhre durch das Wasser der ersten Flasche aufsteigen. Diese Blasen bestehen anfangs aus der in der Retorte enthaltenen Luft und nachher aus gasförmiger Naphtha; letztere verdichtet sich in der erkälteten zweiten Flasche, während der Alkohol und die Salzsäure, welche gleichzeitig mit der Naphtha übergehen, von dem Wasser der ersten Flasche absorbirt und zurückgehalten werden. Die Salznaphtha kann nur in einer starken Flasche mit eingeschmirgeltem und durch Blase und Drath befestigtem Stöpsel an einem kühlen Ort aufbewahrt werden.

Eine andere Methode, wo die Bildung der Salzsäure und die der Salznaphtha zugleich erfolgt, hat Basse (Crells chem. Annal. 1801. St. 1. S. 361. Gehl. n. all. J. B. 2. S. 206.) beschrieben; sie besteht in Folgendem: Man destillirt bei schwachem Feuer (etwa 60° R.) 2 Th. vorher eine Stunde lang in einem hessischen Schmelztiegel geschmolzenes, dann noch warm gepulvertes Kochsalz mit einem Gemisch aus 1 Th. absolutem Alkohol und 1 Th. Vitriolöl aus einer Retorte bei erkalteter und mit einer in ein Glas mit Alkohol tauchenden Gasleitungsröhre versehener Vorlage, welche an die Retorte luftdicht angekittet worden ist. Nachdem 1 Theil Flüssigkeit übergegangen, wird dieselbe abgenommen und in die Retorte zurückgegossen, in

Digitized by Google

den Kolben aber ½ reines Wasser vorgeschlagen. An die Ableitungsröhre wird jetzt statt des Alkohols ein mit Eis oder Schnee umgebenes Glas mit reinem Wasser gebracht, um das entweichende Salzsäure- und Äthergas aufzufangen. Bei sehr gelinder Wärme (etwa 50° R.) destillirt man jetzt abermals in die erkaltete Vorlage ½ Flüssigkeit über, nimmt das Destillat ab, gießt es schnell in eine kalte Flasche, verkorkt es und läßt es einige Minuten lang ruhig stehen. Die auf einer sauren wässerigen Flüssigkeit schwimmende Salznaphtha ist mittelst eines Scheidetrichters behutsam abzunehmen und in ein Glas mit eingeriebenem und genau schließendem Stöpsel zu gießen. Enthält auch das Glas, in welches der längere Schenkel der Ableitungsröhre geleitet worden ist, Naphtha, so wird diese der übrigen beigefügt. Von der anhängenden Säure kann die Naphtha durch Schütteln mit Ätzammoniakflüssigkeit befreit und dann als reine Naphtha aufbewahrt werden. Der Rückstand in der Retorte, nochmals mit ½ Th. Alkohol und eben so viel Vitriolöl übergossen, gibt bei Destillation noch mehr Salznaphtha, bei welcher zweiten Destillation auch der Alkohol zugesetzt werden kann, der zum Auffangen der Salzsäure diente, die durch das Ableitungsrohr sich verflüchtigt hatte. Es kommt zum Gelingen dieser Operation besonders viel darauf an, alle Materialien möglichst wasserfrei anzuwenden; daher muß man auch die Mischung der Säure mit dem Alkohol in einem gläsernen Kolben mit enger Öffnung vornehmen, die Säure nur in kleinen Antheilen zusetzen und nach jedesmaligem Eintragen derselben den Kolben mit einem Korke verschließen, damit die Feuchtigkeit der Luft nicht eindringen kann.

Aus Chlormetallen und Alkohol läßt sich Salznaphtha darstellen, wenn man in einer Tubulatretorte mit Vorlage und pneumatischem Apparat 4 Unzen absol. Alkohol mit 4 Unzen, 2 Drachmen rauchenden Libavschen Geist (Zinnchlorid) vermischt und das Gemisch nach 2 Tagen beim Erhitzen bis zum Siedpunkt so lange destillirt, als sich noch Gas entbindet, wobei ungefähr 3 Unzen Flüssigkeit überdestilliren. Auf den Rückstand in der Retorte wird aufs Neue 1 Unze 2 Drachmen absol. Alkohol gegossen und, wie vorher (jedoch ohne Anfügung des Gasapparats), 1 Unze 4½ Drachmen überdestillirt. Beide Destillate werden mit einer Auflösung von weinsteins. Kali, dann mit Natrumlauge behandelt, und der dritte Theil in lauer Wärme überdestillirt. Auf ähnliche Weise lassen sich auch andere Chlormetalle zur Bereitung der Salznaphtha anwenden.

Die Bildung der Salznaphtha läßt sich folgendermassen erklären, wenn man nach Liebig den Alkohol als Ätherhydrat und den Äther selbst als das Oxyd des Radikals 4 Kohlenstoff + 10 Wasserstoff (Äthyl), also aus 4 Kohlenstoff, 10 Wasserstoff und 1 Sauerstoff bestehend, ansieht. Kommt nehmlich Salzsäure als Gas oder als höchst concentrirte flüssige Säure mit absolutem Alkohol bei sehr gelinder Wärme in Berührung, so wird ein Theil Alkohol und Salzsäure zersetzt; es sondert sich das Hydratwasser des Äthers ab, der Sauerstoff des letztern bildet mit dem Wasserstoff der Salzsäure neues

Digitized by Google

Waſſer, welches ſich, wie das Hydratwaſſer mit dem unveränderten Alkohol und Salzſäure zugleich vereinigt, während das freigewordene Chlor ſich mit dem Äthyl zu Äthylchlorür (Salznaphtha, Chlorwaſſerſtoffnaphtha) verbindet. Trifft Alkohol mit einem Chlormetall bei entſprechender Temperatur zuſammen, ſo verbindet ſich das Äthyl mit einem Antheil des Chlormetalls zu Salznaphtha, während das Hydratwaſſer des Alkohols und der Sauerſtoff des Äthers ſich mit dem Chlormetall, Oxydchlorür des Metalls, vereinigen.

Die leichte Salznaphtha iſt eine der flüchtigſten Flüſſigkeiten, die wir kennen; ſie iſt waſſerhell, von ungefähr 0,845 ſp. Gew., beſitzt einen feinen, ziemlich ſtarken, angenehmen, aromatiſchen, etwas knoblauchartigen Geruch und ſüßlichen Geſchmack; da aber das Knoblauchartige bei der unrectifizirten Naphtha viel ſtärker gefunden wird, ſo ſcheint es der reinen Naphtha nicht eigenthümlich zu ſeyn. Wegen ihrer Flüchtigkeit verwandelt ſie ſich im Munde gleich mit Ziſchen in Dunſt. Sie röthet Lackmus nicht, trübt auch friſchbereitete Silberſolution gar nicht, iſt äußerſt flüchtig, ſchon auf der Hand ſchnell unter beträchtlicher Kälteerzeugung verdampfend, kocht und deſtillirt bei 12° C., ſo daß man bei dieſer Temperatur in einem offenen, mit der Naphtha gefüllten Glas eine große Menge ſehr feiner, ſchnell ſich entbindender Dampfbläschen entweichen ſieht. An der Luft entzündet ſie ſich bei Annäherung eines Lichtes und verbrennt mit grüner und gelber Flamme unter Waſſerbildung und Salzſäuregasentwicklung. Wird ſie bei ganz trocknem Zuſtande durch eine bis zum Braunroth erhitzte Porcellanröhre geleitet, ſo zerſetzt ſie ſich in gleiche Volumtheile Salzſäuregas und in ölbildendes Gas. Waſſer löſt von der Salznaphtha nur $\frac{1}{50}$ ſeines Gewichts auf; die Auflöſung ſchmeckt ſüß und aromatiſch und röthet weder das Lakmuspapier, noch die Silberlöſung. Von Alkohol wird ſie in allen Verhältniſſen aufgelöſt, durch Waſſer aber faſt ganz daraus geſchieden. Der nach den Vorſchriften der ältern Pharmacop. durch Deſtillation eines Gemiſches aus Salzſäure und Alkohol dargeſtellte Spiritus salis dulcis war eine Auflöſung der leichten Salznaphtha in Alkohol mit viel freier Salzſäure vermiſcht. Die Salznaphtha löſt gleich dem Äther flüchtige Öle und Fette, ſo wie etwas Schwefel und Phosphor auf. Die Alkalien zerſetzen ſie allmählig vollſtändig; es bilden ſich Chlormetalle und Alkohol; letzterer beſitzt einen Geruch, wie Rum. Die Salznaptha wird nicht als Arzneimittel angewendet; ſollte ſie aber wieder als Spirit. salis dulcis in Anwendung gezogen werden, ſo müßte man ſie zu dieſem Behuf in 3 Theilen Alkohol auflöſen. Beim Öffnen der Salznaphtha enthaltenden Gefäße muß man dieſe vorher erſt bis zum Eispunkt abkühlen, indem man ſie entweder mit einer kaltmachenden Miſchung umgibt, oder ſie mit Muſſolin umwickelt und darauf tropfenweiſe Äther fallen läßt.

Digitized by Google

c.) Naphtha chlorica. Naphtha salis dulcis. Chlornaphtha. Schwere Salznaphtha. Süße Salznaphtha. Salzöl.

Die schwere Salznaphtha entsteht beim Einwirken von Chlor auf Alkohol oder Äther und wurde zuerst von Scheele und Westrumb dargestellt. Letzterer hat zu ihrer Darstellung folgende Vorschrift gegeben: 4 Theile stark geglühtes Kochsalz werden mit 3 Th. Braunstein vermengt, das Gemenge in einer Retorte mit einer Mischung aus 3 Th. Vitriolöl und 6 Th. Alkohol übergossen, der Hals der Retorte noch mit 2 Theilen Alkohol nachgespühlt, die Retorte in ein Sandbad gesetzt, eine Vorlage anlutirt und bei mäßigem Feuer ⅔ des angewandten Alkohols abdestillirt. Das Destillat wird in die Retorte zurückgegossen, wieder abgezogen und diese Arbeit noch 2 bis 3mal wiederholt. Nun ziehe man abermals ⅔ des Alkohols ab und hebe diesen besonders auf. Bei allmählig verstärktem Feuer wird jetzt der Rest bis zur Trockne des Rückstandes in der Retorte abdestillirt, wobei man das Destillat von Zeit zu Zeit abnimmt und Acht gibt, ob sich Naphtha am Boden des Kolbens abgesetzt hat. Tritt dieser Fall ein, so läßt man den Kolben verklebt an der Retorte liegen bis zum Ende der Destillation. Man scheidet die Naphtha von der übrigen Flüssigkeit, in welcher sie den untern Theil einnimmt, mittelst eines Scheidetrichters, wäscht sie sorgfältig mit Wasser ab und hebt sie dann in gut verstopften Gläsern auf. Bei dieser Arbeit ist vorzüglich darauf zu sehen, daß alle angewandten Materialien möglichst wasserfrei sind. Das mehrmalige Zurückgießen des Destillats begünstigt die Bildung der Naphtha sehr; die zuerst übergegangenen ⅔ des Destillats können, mit 1½ mal so viel Alkohol vermischt, als officineller Spirit. salis dulcis verbraucht werden. Nach einer andern Vorschrift soll ein Gemenge aus 10 Alkohol, 10 Vitriolöl, 13 Kochsalz und 6—8 Braunstein aus einer Retorte in eine anlutirte Vorlage bis zur Trockne destillirt, das Destillat mit der 3 bis 4fachen Menge Wasser vermischt und der sich abscheidende Salzäther nach vorherigem Waschen mit Wasser über Chlorcalcium rectifizirt werden. Der Rückstand bei beiden Verfahrungsarten besteht aus Glaubersalz und Chlormangan. Das einfachste Verfahren, die schwere Salznaptha darzustellen, besteht jedoch darin, daß man Chlorgas so lange in Alkohol leitet, bis derselbe damit gesättigt ist. Es entsteht sogleich Chlornaphtha, welche sich theils von selbst, theils durch Verdünnung der Flüssigkeit mit der 3 bis 4fachen Menge Wasser als eine ölartige Materie abscheidet. Die abgeschiedene Naphtha ist dann zuerst mit etwas alkalischem und dann mit reinem Wasser zu waschen und zuletzt durch Rectification über Chlorcalcium zu reinigen. Liebig stellte die schwere Salznaphtha auf die Weise dar, daß er in der Kälte Alkohol mit Chlor sättigte, die Flüssigkeit mit einem gleichen Volum Wasser vermischte und, ohne die niederfallenden Öltropfen abzuscheiden, das Gemisch über Braunstein abdestillirte. Es entsteht dabei leicht eine so starke Erhitzung, daß sich das Gemisch entzündet und in der Retorte eine Explosion erfolgt, weshalb es künstlich abgekühlt, oder von Zeit zu Zeit Wasser zugegos-

Digitized by Google

sen werden muß. Bei der Destillation geht zuerst eine an Essignaphtha reichhaltige Flüssigkeit über und bei fortgesetzter Destillation folgt die reine, säurefreie, schwere Salznaphtha. Nachdem letztere übergegangen ist, erscheinen im Gewölbe der Retorte Krystalle, die Liebig für Chlorkohlenstoff erklärt.

Es ist noch nicht genau ausgemittelt worden, worin der Vorgang bei der Bildung der schweren Salznaphtha durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol bestehe. Jedenfalls ist sie ein Gemeng von mehreren Körpern, deren Hauptbestandtheil ein Chlorkohlenwasserstoff ist; sie enthält aber auch ziemlich viel Aldehyd und etwas Essignaphtha. Die schwere Salznaphtha ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, von 1,237 sp. G., die einen eigenthümlich aromatischen, ätherischen, der Salpeternaphtha ähnlichen Geruch und brennend gewürzhaften, etwas bittern (nach Liebig kampherartigen) Geschmack, mit kühlendem Nachgeschmack verbunden besitzt. Sie röthet Lakmus selbst nach längerem Verweilen an der Luft nicht, ist nicht so flüchtig als Alkohol, aber flüchtiger als Wasser. Wegen ihres größern specifischen Gewichts sinkt sie im Wasser unter. Mit Alkohol ist sie in jedem Verhältniß mischbar, und eine Auflösung der Art stellt den officinellen Spirit. salis dulcis dar, auf den wir später zurückkommen werden. Aus ihrer Auflösung in Alkohol wird sie zum Theil durch Zusatz von Wasser abgeschieden. Mit Vitriolöl kalt gemischt, entwickelt sie eine Menge salzsaures Gas, wird damit beim Erwärmen schwarz, und das Gemisch von ausgeschiedener Kohle gallertartig. Vermischt man sie mit einer Auflösung von Kali in Alkohol und setzt dann Wasser zu, so scheidet sich flüssiger Chlorkohlenstoff in öligen Tropfen ab. Übergießt man in einer Retorte Kalihydrat mit der schweren Salznaphtha, so erhitzt sie sich damit sehr stark, kommt in heftiges Sieden, und es entsteht ein neuer öliger Körper, dessen Eigenschaften von denen der Salznaphtha sehr abweichen. Der Siedpunkt der schweren Salznaphtha ist bei 89° R., scheint jedoch veränderlich zu seyn. Sie ist leicht entzündlich, mit smaragdgrüner Flamme verbrennend, und bildet bei diesem Verbrennen Salzsäure, Kohlensäure und Wasser.

Der officinelle versüßte Salzgeist (Spiritus salis dulcis, Spiritus muriatico-aethereus, Aether muriatico-alcoholicus) ist eine Auflösung der schweren Salznaphtha in Alkohol und wird nach folgender Vorschrift dargestellt: Man vermengt 16 Unzen trocknes Kochsalz mit 6 (oder 8—12) Unzen gepulverten Braunstein, bringt das Gemenge in eine geräumige Retorte und übergießt es mit einer erkalteten Mischung aus 12 Unzen Vitriolöl und 48 Unzen Alkohol. Man legt die Retorte in ein Sandbad, lutirt an solche eine Vorlage an und bezeichnet an letzterer vorher den Raum, den 36 Unzen Alkohol bei der geneigten Lage einnehmen, wenn die Vorlage mit der Retorte verbunden ist. Durch unterlegtes Kohlenfeuer wird hierauf der Inhalt der Retorte bis zum gelinden Sieden erhitzt und damit so lange fortgefahren, bis 36 Unzen Flüssigkeit in die Vorlage übergegangen sind. Das Destillat stellt den versüßten Salzgeist dar, den man in einem wohlverschlossenen Glase an einem kühlen Ort aufbewahrt. Enthält der versüßte Salzgeist Salzsäure, die

Digitized by Google

sich durch Röthen des Lakmuspapiers und durch Fällung des Silbersalpeters zu erkennen gibt, oder Chlormangan, welches kohlensaures Kali durch eine entstehende Trübung anzeigt, so muß er über eine Unze gebrannter Magnesia rektifizirt werden. Rüde (pharmac. Erfahrungen S. 249) gibt zur Bereitung des Spir. sal. dulc. folgende Vorschrift: 8 Unzen getrocknetes und gepulvertes Kochsalz, 2 Unzen Braunstein, 7½ Unze Vitriolöl und 24 Unzen Alkohol werden zusammen aus einer Retorte bis zur Trockne destillirt. In die Vorlage thue man vorher 3 Unzen gepulverten ungelöschten Kalk, um die übergehende Säure abzustumpfen. Man rectifizire die erhaltene Flüssigkeit. Bei dieser Darstellung des versüßten Salzgeistes bildet sich durch Einwirkung des sich aus dem Gemeng aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure, entbindenden Chlors schwere Salznaphtha, so wie noch anderweitige Producte als Aldehyd, Essignaphtha ꝛc., die mit dem unzersetzt gebliebenen Alkohol zu den verlangten Präparaten überdestilliren.

Der versüßte Salzgeist ist eine vollkommen klare, farblose und leichtflüssige Flüssigkeit von 0,835 bis 0,840 sp. G., die, einmal von der anhängenden Säure befreit, durch das Alter nicht mehr saurer wird. Er hat einen durchdringenden, der schweren Salznaphtha ähnlichen Geruch und einen süßlich gewürzhaften, der Salznaphtha ebenfalls gleichkommenden Geschmack. Er röthet Lakmus nicht und färbt auch die geistige Guajactinktur nicht blau. Wird er mit 3 bis 4 Theilen Wasser versetzt, so scheidet sich schwere Salznaphtha aus und färbt sich, mit Ätzkalilauflösung vermischt und dem Lichte ausgesetzt, dunkelgelb. Der reine versüßte Salzgeist muß die angeführten Eigenschaften besitzen, sich beim Erwärmen vollständig verflüchtigen und bei der Prüfung mit Silbersolution, kohlensaurer Kalilösung und essigsaurer Baryterde keine Veränderung erleiden.

Wird die Destillation des Rückstandes von der versüßten Salzsäure noch weiter fortgesetzt, so geht noch etwas von derselben über, das aber mit Salzsäure und Essigsäure vermengt ist. Dann folgt ein säuerliches Wasser von besonderm Geruch, und zuletzt bloß verdünnte Essigsäure, mit etwas Salzsäure vermischt. Um den Salzkuchen leicht aus der Retorte herauszubringen, setze man die Retorte, nachdem man hinreichend Wasser hineingegossen hat, wieder in die Kapelle ein und erwärme den Inhalt so lange, bis das Ganze eine flüssige Form angenommen hat. Wird dann die aufgeweichte Salzmasse auf ein dichtes leinenes Tuch gebracht, so liefert die durchlaufende Flüssigkeit durch Krystallisation Glaubersalz.

Der Verbindung des ölbildenden Gases mit dem Chlorgase zu einer der schweren Salznaphtha ähnlichen ölartigen Flüssigkeit, ist schon oben S. 490 gedacht worden. Dieser Chlorkohlenwasserstoff hat den Namen Chloräther im Maximo (Holländische Flüssigkeit) erhalten und entsteht durch Zusammenbringen von Chlorgas und ölbildendem Gase im feuchten Zustande, wo sich beide Gasarten zu gleichem Volum zu diesem Körper verbinden. Immer entsteht jedoch dabei auch Salzsäure, selbst wenn das ölbildende Gas im Über-

Digitized by Google

schuß vorhanden ist. Diese Flüssigkeit stellt ein farbloses klares Öl dar, das Lakmus nicht röthet, einen angenehmen, der Salznaphtha ähnlichen Geruch und einen süßen gewürzhaften Geschmack besitzt. Bei Behandlung mit Wasser verliert sie einen Antheil Chlor als Salzsäure, auch zersetzt sie sich, mit Wasser übergossen, beim Einfluß des Sonnenlichts oder der Wärme in Salzsäure und Essignaphtha. In diesem Zustande enthält sie aber noch eine anderweitige Verbindung beigemischt, von welcher sie durch Behandlung mit Wasser, Digeriren mit Schwefelsäure und Destilliren, dann Rectifiziren über Ätzkali befreit wird. Sie besteht im gereinigten Zustande aus **2** At. Wasserstoff, **1** At. Kohlenst. und **1** At. Chlor. Bei Behandlung mit einer weingeistigen Kalilösung zerfällt sie in Salzsäure und in einen neuen Chloräther, der als Gas erscheint, welches angezündet mit gelber grünumsäumter Flamme brennt und bei — **17** tropfbarflüssig ist. **Regnault** bezeichnet ihn mit dem Namen **Aldehydenchlorid** und sieht ihn als eine Verbindung des hypothetischen Radikals **Aldehydeus** (s. Hydrogenium) mit Chlor an.

Bei der Destillation des Alkohols mit einer Lösung von Chlorkalk entsteht eine Flüssigkeit, die **Dumas** mit dem Namen **Chloroform** bezeichnet. Es ist derselbe Körper, den **Liebig** früher für Chlorkohlenstoff erklärte. Er ist eine farblose ölartige Flüssigkeit, welche den Geruch und Geschmack der Salznaphtha besitzt, sich aber von dieser dadurch unterscheidet, daß er sich nicht entzünden läßt. Das Chloroform besteht aus **2** At. Kohlenstoff, **2** At. Wasserstoff und **6** At. Chlor. Denkt man sich im Chloroform das Chlor durch eine äquivalente Menge Sauerstoff ersetzt, so hat man Ameisensäure. Und wirklich, wenn man Chloroform mit Kalilauge kocht, bekommt man Chlorkalium und ameisensaures Kali. **Kanne** (Ann. d. Ph. **164**) betrachtet das **Chloroform** als eine Verbindung eines eigenthümlichen Radikals (**Formyl** s. Hydrogenium) mit Chlor.

Das schon S. **307** erwähnte **Chloral** ist das Produkt der vollendeten Einwirkung des Chlors auf den Alkohol. Die Darstellung desselben geschieht auf die Weise, daß man zu künstlich abgekühltem absolutem Alkohol Chlorgas treten läßt. Die Flüssigkeit wird zuletzt grün und von Salzsäure rauchend. Zur Austreibung des Salzsäuregases muß sie gelinde erhitzt werden, wobei auch Salznaphtha mit fortgeht, die durch Kälte condensirt werden kann. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird mit dem Einleiten des Chlors fortgefahren und dieß mehreremale wiederholt; zuletzt muß die Masse, um die Einwirkung des Chlors vollständig zu machen, längere Zeit bei einer Temperatur von etwa + **70** erhalten werden. Die Masse wird mehr und mehr consistenter und bildet nach dem Erkalten eine syrupdicke Flüssigkeit, die nach einigen Tagen zu einer rein weißen und weichen krystallinischen Masse erstarrt. Diese ist nun das **Chloral**, verbunden mit Wasser und feucht von etwas unzersetztem, mit Salzsäure gesättigtem Alkohol. Um es davon zu reinigen, wird das Chloral geschmolzen und dann in einer Flasche mit den **4** bis **6**fachen Volumen Vitriolöl durch starkes Zusammenschütteln vermischt; alsdann wird die Masse an einem warmen Orte ruhig stehen gelassen, wobei

Digitized by Google

sich das Chloral als ein klares, farbloses Liquidum über der Schwefels. ansammelt. Dasselbe Verfahren ist noch mehreremale mit neuen Antheilen Schwefelsäure zu wiederholen, um die letzten Spuren von Alkohol und Salzsäure zu entfernen und dann das Chloral über etwas Kalkerde zu destilliren. Die Schwefels. darf aber kein überschüssiges Wasser enthalten und eben so wenig darf während der Arbeit Feuchtigkeit hinzukommen, denn sonst erstarrt das Chloral zu einer festen weißen Masse, die alle früheren Eigenschaften verloren hat. Das Chloral ist ein farbloses, ölähnliches Liquidum, welches auf Papier schnell verschwindende Fettflecken macht. Sein spec. Gew. ist 1,502. Es siedet bei + 94 und destillirt unverändert über. Es hat einen durchdringenden, eigenthümlichen, die Augen zum Thränen reitzenden Geruch, aber keinen Geschmack. In Wasser, besonders in warmem, löst es sich leicht und in Menge ohne Rückstand auf. Die Lösung besitzt den Geruch des Chlorals, schmeckt nicht, reagirt nicht sauer und fällt nicht den Silbersalpeter. Das Chloral löst Schwefel, Phosphor, Brom und Jod auf. Die Auflösung des letztern ist schön purpurfarben. Durch Kalilauge wird es in Chloroform und ameisensaures Kali zersetzt. Es besteht aus 4 At. Kohlenstoff, 2 At. Wasserstoff, 6 At. Chlor und 2 At. Sauerstoff. Unlösliches Chloral entsteht bei längerer Behandlung des Chlorals mit Vitriolöl in gewöhnlicher Temperatur und scheint ein vom Chloral verschiedener Körper zu seyn. Kanne betrachtet das mit 1 At. Wasser verbundene Chloral als Formylchlorid + Ameisensäure.

d.) Naphtha nitrica. Aether nitricus. Salpeternaphtha. Salpeteräther.

Man hat zwei Wege, die Salpeternaphtha darzustellen: a.) durch bloßes Vermischen von Salpetersäure und Alkohol (Spir. vini rectificatissimus der Pharmacop.) oder Übereinanderschichten beider Theile und Hinstellung des Gemisches an einen kühlen Ort; b.) durch Destillation eines dergleichen Gemisches oder eines Gemenges aus Salpeter, Vitriolöl und Alkohol. Immer erfordert aber die Bereitung der Salpeternaphtha viele Vorsicht, da die Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol ausnehmend heftig ist, und die Menge der hiebei sich entwickelnden Gasarten leicht zu Sprengung der Gefäße Anlaß geben kann. Man hat daher vorzüglich für geräumige Gefäße und besonders für geräumige Vorlagen zu sorgen, letztere auch gehörig abzukühlen und das Gemisch nur höchst vorsichtig zu erhitzen. Auch macht der Umstand, daß die Menge der sich entbindenden Gasarten leicht eine namhafte Menge Salpeternaphtha in die Atmosphäre fortführt, wodurch ein beträchtlicher Verlust entsteht, immer eine besondere Berücksichtigung erforderlich. Dann gelingt die Bereitung der Salpeternaphtha, man mag sie auf irgend eine Art vornehmen, am besten im Winter, weil man da erkaltende Mittel als Eis und Schnee hat, welche zur Erkaltung der Gefäße sehr vortheilhaft angewendet werden können, während man sich hingegen im Sommer mit Wasser behelfen muß, dessen Temperatur oft viel höher ist, als sie bei Bereitung der Salpeternaphtha seyn sollte.

Digitized by Google

1.) Darstellung der Salpeternaphtha ohne Destillation: a.) Man setze zu 6 Theilen Alkohol in einer starken, gut zu verschließenden Flasche, die durch Einsetzen in Schnee oder Wasser möglichst erkaltet worden, tropfenweise 5 Theile starke rauchende Salpetersäure und verschließe das Gefäß, um den sich entwickelnden Gasarten einen Ausgang zu verstatten, nur ganz leicht. Nach Verlauf einiger Zeit findet sich die Salpeternaphtha auf der jetzt wässerigen Säure schwimmend, die man durch einen Scheidetrichter absondert. b.) Man gieße in ein enges, hohes, 24 Unzen Wasser fassendes starkes Glas, das sich mit einem eingeriebenen Stöpsel genau verschließen läßt und in Eis, Schnee oder kaltem Wasser feststeht, durch eine lange, gläserne Röhre 5 Unzen concentrirte rauchende Salpetersäure so ein, daß die obern Seitenwände nicht berührt werden; dann lasse man 1½ Unzen destill. Wasser tropfenweise an den Wänden des Gefäßes so herablaufen, daß es über der Säure stehen bleibt, ohne sich mit derselben zu vermischen und bringe nun mit derselben Vorsicht noch 6 Unzen Alkohol auf die Oberfläche des Wassers. Am besten gelingt das Eintragen der beiden letzteren Flüssigkeiten, wenn man sie durch einen Trichter, welcher unten in eine sehr dünne Röhre ausgeht, hineinlaufen läßt, oder wenn man nach Schrader das Wasser durch feuchte Baumwolle, welche über die Mündung des Glases gebreitet ist, herabgleiten läßt. Jetzt verstopfe man das Glas und lasse es ruhig stehen. Es erfolgt nun eine Einwirkung der übereinander gelagerten Flüssigkeiten, welche sich durch ein Zischen bemerklich macht; da, wo die Säure mit dem Wasser in Berührung steht, wird sie grün, dann blau und zuletzt entfärbt sie sich ganz; zugleich steigen Bläschen aus der Säure durchs Wasser zum Alkohol, die allmählig größer werden und unter schwachem Gezische sich immer schneller empordrängen und auf der Oberfläche zerplatzen. Der Alkohol nimmt nach und nach eine gelbe Farbe an, und endlich nach 24—30 Stunden hellt sich alles wieder auf, indem sich die gelbliche oder grünliche Naphtha auf der Oberfläche ansammelt. Wenn sich die Naphtha nach 48—72 Stunden auf der Flüssigkeit nicht mehr vermehrt, muß sie schnell mit einem Scheidetrichter von der untenstehenden verdünnten Säure geschieden und dann auf die nachher anzugebende Weise gereinigt werden. Bleibt die Naphtha jedoch länger mit der sauren Flüssigkeit in Berührung, so zersetzt sie sich wieder und an ihrer Stelle findet sich bloß etwas flüchtiges Öl.

2.) Bereitung der Salpeternaphtha durch Destillation. a.) In einer geräumigen Retorte vermische man behutsam gleiche Theile Alkohol und Salpetersäure von 1,30 sp. G. mit einander und lutire an die Retorte einen aus 5 Flaschen bestehenden Woulfe'schen Apparat, der durch Eis oder Schnee kalt zu erhalten ist. Die erste dieser Flaschen ist leer, die andern sind zur Hälfte mit einer gesättigten Kochsalzauflösung gefüllt. Die Retorte wird nun durch wenige brennende Kohlen erwärmt, jedoch nur so lange, bis die Flüssigkeit in eine siedende Bewegung zu gerathen anfängt. Die Destillation geht jetzt von selbst weiter fort und muß selbst mitunter dadurch,

Digitized by Google

daß man die Retorte mit einem naſſen Schwamm abkühlt, gemäßigt werden. Die Operation iſt zu Ende, wenn die Flüſſigkeit, ſich ſelbſt überlaſſen, zu ſieden aufhört. In den vorgelegten Flaſchen findet man nun den Äther angeſammelt, den meiſten in der erſten und abnehmende Mengen in den folgenden. b.) Man gieße 5 Pfund Alkohol in eine Retorte, die 12 Pf. Waſſer faſſen kann, lege ſie in Eis, Schnee oder kaltes Waſſer und trage nun 1 Pfund rauchende Salpeterſäure nach und nach zu dem Alkohol. Dann iſt der Hals der Retorte noch mit 1 Pf. Alkohol nachzuſpühlen, dieſelbe in ein Sandbad, und zwar bloß auf den Sand, zu legen, und eine geräumige Vorlage anzukitten, wobei nicht zu vergeſſen iſt, eine Stecknadel oder dünnen Drath (ſ. Naphth. acetic.) mit einzukitten. Jetzt gebe man ganz gelindes Feuer und ziehe etwa 2 Pfund Flüſſigkeit ab. Das Deſtillat läßt beim Vermiſchen mit Kalkwaſſer die Hälfte bis ⅔ ſeines Volumens Naphtha abſcheiden, und der Rückſtand in der Retorte gibt bei mehrmaliger Deſtillation mit neuen Portionen Alkohol noch einen guten Spirit. nitri dulcis. c.) Durch Deſtillation einer Miſchung aus Alkohol, Vitriolöl und Salpeter ſtellte Voigt die Salpeternaphtha zuerſt nach folgender Vorſchrift dar: 16 Theile Alkohol werden mit 5 Theilen Vitriolöl unter Vermeidung ſtarker Erhitzung vermiſcht, die Miſchung auf 8 Theile gröblich zerſtückten gereinigten Salpeter, welcher ſich in einer Retorte befindet, gegoſſen, an den Hals der Retorte eine tubulirte Vorlage angekittet, aus welcher eine gekrümmte Röhre in eine etwas Waſſer enthaltende Flaſche ſo geleitet wird, daß ſie in das Waſſer eintaucht, die Vorlage mit einer erkältenden Miſchung umgeben, hierauf die Deſtillation in Gang gebracht und ſo lange fortgeſetzt, bis 12 Theile der Flüſſigkeit übergegangen ſind. Das Deſtillat, welches aus Salpeternaphtha und Alkohol beſteht, wird durch Vermiſchen mit Kalkwaſſer zerſetzt, und dann die abgeſchiedene Naphtha weiter gereinigt.

Die auf die eine oder andere Art gewonnene Salpeternaphtha iſt gewöhnlich ſauer und alkoholhaltig und muß daher gereinigt werden. Dieß geſchieht dadurch, daß man ſie in der Kälte ſchnell mit ſehr verdünnter wäſſeriger Kalilöſung oder Kalkwaſſer und reinem Waſſer, bis ſie Lakmus nicht mehr röthet, ſchüttelt, dann mittelſt eines Scheidetrichters von dem Waſchwaſſer abſcheidet und entweder gleich in gut verſchloſſenen kleinen Gläſern an einem kühlen Ort aufhebt, oder vorher bei Milchwärme über etwas gebrannte Magneſia in eine ſtark erkaltete Vorlage rectifizirt. Gewöhnlich iſt die Salpeternaphtha gelb gefärbt, was nach Deyeux von einem gelben, gleichzeitig mit der Naphtha gebildeten Öl herrührt, von welchem ſie ſich durch wiederholtes Abziehen über ¼ gepulverten Zucker im Waſſerbade befreien laſſen ſoll. Doch ſcheint dabei ein Theil der Naphtha zerſetzt zu werden, da ſich ihre Quantität immer mehr bei Wiederholung dieſer Operation vermindert. Wird die Salpeternaphtha bei einer höchſt gelinden Wärme in eine mit Eis abgekühlte Vorlage rectifizirt, ſo wird ſie ganz farblos erhalten.

Digitized by Google

Die Salpeternaphtha ist eine tropfbare, wasserhelle oder blaßgelbe (von anhängender salpetriger Säure, zuweilen auch grünliche) Flüssigkeit von 0,909 sp. Gew., die einen eigenthümlich stechenden, feurig gewürzhaften Geschmack und einen sehr angenehmen Borsdorferäpfel ähnlichen, aber den Kopf stark einnehmenden Geruch besitzt. Sie ist äußerst flüchtig, siedet beim gewöhnlichen Luftzutritt schon bei 17° R., verdampft in der Hand unter beträchtlicher Kälteerzeugung, und ihr Dunst, längere Zeit in Menge eingeathmet, wirkt schädlich, ja selbst tödtlich, auch in flüssiger Form bringt eine Gabe von 8 bis 10 Tropfen Salpeternaphtha auf Zucker eingenommen, selbst bei starken Personen, schon Ohnmachten hervor. Öffnet man ein sie enthaltendes Glas beim Zutritt der Luft, so entwickelt sich schnell gasförmige Naphtha und der Stöpsel hüpft auf dem nur leicht verstopften Glas von Zeit zu Zeit in die Höhe, so daß die Naphtha bald gänzlich daraus verschwunden ist. Beim Schütteln entbindet sich ebenfalls, besonders aus rohem, durch freiwillige Abscheidung von mit Salpeters. vermischtem Alkohol Äthergas, daher die Naphtha oft die Gefäße, wenn sie genau verschlossen sind, zersprengt. Sie ist leicht entzündlich und brennt mit weißer, heller Flamme, ohne Rückstand zu lassen; bei gehindertem Luftzutritt setzt die Flamme viel Ruß ab und hinterläßt auch etwas kohligen Rückstand. In reinem Zustande röthet sie das Lakmus nicht, wird aber an der Luft bald sauer, besonders in Berührung mit Wasser oder wässerigen Alkalien; ist sie völlig wasserfrei, so läßt sie sich in vollgefüllten Flaschen, die der Luft keinen Zutritt gestatten, aufbewahren, ohne daß sie Spuren von Säure zeigt; doch will Trommsdorff beobachtet haben, daß sie selbst auch dann, obwohl erst später, sauer werde. Die gewöhnliche, nicht rectifizirte Naphtha wird schon in einigen Tagen sauer. Wird sie lange aufbewahrt, so setzen sich in ihr Krystalle von Sauerkleesäure ab. Von Wasser werden gewöhnlich 48 Theile als zur Auflösung der reinen Naphtha erforderlich (aber nur 10 Theile zur Auflösung der gewöhnlichen Naphtha) angegeben; allein wenn sie mit dem 25—30 Theil Wasser geschüttelt wird, so theilt sich die Naphtha in 3 Theile. Der eine, sehr geringe, löst sich auf; ein anderer verflüchtigt sich, ein dritter zersetzt sich, indem die Flüssigkeit sogleich saure Reaction annimmt. Mit Alkohol ist die Salpeternaphtha in jedem Verhältniß mischbar, damit den versüßten Salpetergeist bildend, von dem noch besonders die Rede seyn wird. Die alkoholische Guajaktinktur färbt die Naphtha blau. Die Salpeternaphtha löst etwas Schwefel und Phosphor auf und verhält sich übrigens als Auflösungsmittel gegen andere Stoffe wie der Schwefeläther. Durch Einwirkung der Alkalien erleidet sie allmählich eine Zersetzung, indem sie mit diesen salpetrigsaure Salze erzeugt; auch bildet sich bei dieser Zersetzung etwas essigs. Kali. Beim Schütteln mit Ätzlauge entstehen dieselben Salze und es entwickelt sich viel mit Salpetergas vermischter Naphthadunst. In Berührung mit Eisen zersetzt sich die Salpeternaphtha ebenfalls; sie wird sauer und enthält dann salpetersaures und essigsaures Eisenoxyd. Beim Durchleiten durch eine glühende Röhre gibt sie Wasser, ein wenig Blausäure und Ammoniak, ein Öl, Kohle, Kohlen-

Digitized by Google

säure und 0,75 seines Gewichts Gas, welches aus Salpetergas, Stickgas, Kohlenwasserstoffgas und aus Kohlenoxydgas zusammengesetzt ist.

Die Salpeternaphtha besteht aus Äther und salpetriger Säure. Bei Bereitung derselben in der Kälte erleiden der Alkohol und die Salpetersäure nur wenig andere Veränderungen, als zur Ätherbildung erforderlich ist, während dagegen bei der Destillation durch Wärme, die Salpetersäure zugleich einen zerstörenden Einfluß ausübt, wodurch auch die Ausbeute an Naphtha viel geringer ausfällt. Der Vorgang bei der Salpeternaphtha-Bildung besteht darin, daß ein Theil des Alkohols zur Reduktion der Salpetersäure zur salpetrigen Säure verwandt wird, wobei Wasser entsteht und sich Kohlensäure gasförmig entwickelt. Die entstandene salpetrige Säure verbindet sich jetzt mit dem Äther eines andern Antheils Alkohol zur Salpeternaphtha, indem das Hydratwasser des Alkohols von der nicht zersetzten Salpetersäure aufgenommen wird. Die Einwirkung der Salpeters. erstreckt sich gleichwohl nachher noch weiter, auch wenn keine Wärme angewandt wird; eine Portion derselben wird zu Stickoxyd und zuletzt zu Stickoxydul reducirt, und es entsteht außer dem Äther noch etwas Essigsäure, Äpfelsäure und Sauerkleesäure. Überhaupt werden um so mehr fremde Produkte, und um so weniger Salpeternaphtha erzeugt, je mehr Wärme einwirkt. Liebig hat nachgewiesen, daß sich bei der Darstellung der Salpeternaphtha auch Aldehyd erzeugt, der sich auf die Seite 313 angegebene Weise nachweisen läßt. Unmittelbar entsteht die Salpeternaphtha aus salpetriger Säure und Alkohol, wenn man über salpetrigsaures Bleioxyd eine Mischung von Vitriolöl und Alkohol destillirt. Trautwein (Repertor. d. Ph. B. 24. S. 99) bereitete mehreremale Salpeternaphtha in Wintertagen bei einer Temperatur von 5 Gr. R. unter Null, indem er 20 Unzen Alkohol der Einwirkung von 14 Unzen reiner Salpetersäure, von 1,515 sp. Gew. in einer Tubulatretorte allmählig in der Art aussetzte, daß die mit einem kaltmachenden Gemenge von Schnee und Salz umgebene tubulirte Vorlage auf —16 R. erkaltet blieb. Hiebei ging die Destillation der in reichlicher Menge gebildeten Naphtha und Verdichtung ihrer Dämpfe so vollkommen vor sich, daß an der Röhre der Vorlage, welche in einer vorgesetzten Flasche durch Alkohol gesperrt war, auch keine Spur von Entbindung eines andern Gases zu bemerken war. Da hier keine Gasentbindung erfolgte, so scheint die Annahme zulässig zu seyn, daß die Salpeternaphtha statt aus salpetriger Säure und Äther, vielmehr aus Salpetersäure und Äther bestehe, und daß die bei der gewöhnlichen Darstellung der Salpeternaphtha gleichzeitig entstehenden Gasarten nicht für Bedingung, sondern bloß für Zufall der Naphthabildung wegen leichter Zersetzbarkeit der Salpetersäure in einigermaßen erhöhter Temperatur angesehen werden müssen. Der Salpeternaphtha-Bildungsprozeß würde dann einfach darin bestehen, daß die Salpetersäure die Abscheidung des Hydratwassers aus dem Alkohol bewirkte und sich dann mit dem Äther zur Salpeternaphtha verbände. Dieser Ansicht steht freilich nicht nur die Analyse der Salpeternaphtha entgegen, sondern auch der Umstand, daß durch Einwirkung

Digitized by Google

niedrigerer Oxydationsstufen des Stickstoffs, wie der salpetrigen Säure, auf Alkohol Salpeternaphtha erzeugt werden kann; indeß ließe sich hier annehmen, daß sich die salpetrige Säure in 2 Theile theilte, welche beide auf die Wasserbestandtheile des Alkohols wirken, indem der eine Theil durch Abtreten von Sauerstoff an den Wasserstoff derselben noch mehr desoxydirt, der andere aber durch Aufnahme des entsprechend freigewordenen Sauerstoffs zu Salpetersäure oxydirt würde, welche sich nun mit dem Äther des Alkohols verbände. Die leichte Zersetzbarkeit der Salpeternaphtha würde darin begründet seyn, daß die so leicht zersetzbare Salpetersäure einen Theil ihres Sauerst. an die so stark desoxydirenden Bestandtheile des Ätherradikals abtrete, wo dann leicht die erwähnten Gasarten, salpetrige Säure, Essigsäure, ja selbst Alkohol entstehen können.

Wird die Destillation bei Darstellung der Salpeternaphtha, nachdem diese übergegangen ist, noch weiter fortgesetzt, so destillirt in die Vorlage Alkohol, Wasser, etwas Salpetersäure und Essigs. über, so wie sich aber die Flüssigkeit mehr concentrirt, entweicht Salpetergas, kohlensaures Gas und Stickgas; in der Retorte ist jetzt eine klebrige Substanz befindlich, welche Sauerkleesäure, Äpfelsäure ꝛc. enthält.

Eine völlig reine Salpeternaphtha darf zwar die Guajakauflösung nicht blau und die Lakmustinktur nicht roth färben; allein da sie so äußerst leicht beim Öffnen des Glases durch erfolgten Luftzutritt saure Reaction annimmt, so ist eine Naphtha, die schwache Spuren von Säure zeigt, nicht zu verwerfen. Ihre Anwendung als Arzneimittel ist jetzt wohl nur noch äußerst selten; man bedient sich lieber ihrer Auflösung in Alkohol als eines sicheren, nicht gleich der reinen Naphtha gefährlichen Mittels. Die große Elasticität dieser Naphtha erschwert das Aufbewahren sehr. Beim Dispensiren derselben darf man das Glas vor dem Öffnen ja nicht schütteln, sondern muß es fest aufdrücken und nun erst den Glasstöpsel herunternehmen. Da dieser jederzeit matt geschliffen ist und genau in die Öffnung des Glases paßt, so ist das Abnehmen desselben oft mit Schwierigkeiten verbunden; und ist eben viel gasförmige, comprimirte Naphtha in dem Glase vorhanden, so kann diese entweder den Stöpsel nicht abwerfen und muß daher das Glas zersprengen, oder wenn doch das erstere erfolgt, so geschieht es mit der größten Gewalt. So begegnete Dörffurth (Neues deutsches Apothekerbuch 2. Th. S. 1851) der Unfall, daß, als er eine Flasche mit Salpeternaphtha aus dem kühlen Behältnisse, worin sie auf dem Stöpsel umgekehrt in Wasser gestanden, geholt und mit Vermeidung alles Schüttelns auf den Tisch vor sich gesetzt hatte, und er eben im Begriff war, das Glas aufzubinden, der gläserne Stöpsel mit größter Gewalt so gegen die Decke geschleudert wurde, daß er in kleinen Splittern wieder herabfiel. Er bekam gleichzeitig einen Schwall der heftig aufbrausenden Naphtha ins Gesicht und in die Augen, wovon er jedoch durch die augenblickliche ihm geleistete Hülfe, indem man seinen Kopf beinahe in Wasser untertauchte, weiter keinen Schaden litt. Nur seine aufrechte, furchtsam abgewandte Stellung, als er das Glas aufband, rettete ihm hier offen-

Digitized by Google

bar das Leben, das er wohl schwerlich, wenn der Stöpsel so gegen seinen Kopf, als an die Decke fuhr, davon getragen haben würde. Es ist daher besser, das Glas mit einem etwas kleinern Stöpsel zu verschließen, den man in eine flüssige Mischung von 4 Th. weißem Wachs und 1 Th. Mandelöl getaucht hat; dieser wird ebenfalls genau schließen, aber bei Ausdehnung der Naphtha leicht abgeworfen werden.

Der versüßte Salpetergeist (Spiritus nitri dulcis, Spiritus nitrico-aethereus, Aether nitrico-alcoholicus) wird auf die Weise dargestellt, daß man 24 Theile Alkohol mit 6 Theilen roher Salpetersäure (von 1,20—1,30 sp. G.) in einer Retorte vermischt, das Gemisch 24 Stunden ruhig stehen läßt und, nachdem an die Retorte eine geräumige Vorlage anlutirt worden, bei einer 80° nur wenig übersteigenden Wärme 20 Theile abdestillirt. Das Destillat, welches stets freie Säure und gelbes Öl enthält, muß über $\frac{1}{10}$ seines Gewichts gebrannte Magnesia, oder besser über Tartarus tartarisatus rectifizirt und in luftdicht verschlossenen kleinen Gläsern an einem kühlen Ort aufbewahrt werden. Man kann auch dem rohen versüßten Salpeteräthéralkohol die freie Säure durch Schütteln mit Liq. kali carbon. entziehen und ihn nachher nochmals bis auf einen kleinen Rückstand für sich abziehen. Die österr. Pharmac. schreibt zur Bereitung dieses Präparats vor, ein Gemisch aus 2 Th. Vitriolöl und 12 Theilen Alkohol über 4 Theile Salpeter aus einer Retorte bei gelinder Wärme bis fast zur Trockenheit in eine kühlgehaltene Vorlage abzuziehen, das Destillat durch Schütteln mit verdünnter kohlens. Kalilösung oder mit Kalkmilch von der freien Säure zu befreien, es von der wässerigen Flüssigkeit abzuscheiden und dann bei gelindester Wärme zu rectifiziren.

Der versüßte Salpetergeist ist vollkommen klar und farblos (bei starkem Naphthagehalt schwach gelblich) und enthält ½ und mehr Naphtha, wenn er sorgfältig bereitet worden ist. Der Vorgang bei Bildung des versüßten Salpetergeistes ist derselbe, als wie bei der Darstellung der Salpeternaphtha; nur erfolgt die Einwirkung beider Stoffe auf einander minder heftig und die entstandene Naphtha wird sogleich von dem im Überschuß vorhandenen Alkohol aufgelöst, mit dem sie gleichzeitig überdestillirt. Der Salpeternaphthageist besitzt einen durchdringenden, den borsdorfer Äpfeln ähnlichen Geruch und einen geistigen, süßlichbitterlichen, gewürzhaften Geschmack, gleich der Salpeternaphtha, nur in einem geringern Grade. Sein spec. Gew. ist 0,840—0,850, seine Flüchtigkeit ist geringer, als die der Salpeternaphtha; er verflüchtigt sich aber beim gelinden Erwärmen vollständig, ohne daß er einen Rückstand hinterläßt. Mit Wasser und Alkohol läßt er sich in jedem Verhältniß mischen und verbrennt gleich der Salpeternaphtha mit gelblich leuchtender Flamme. Er darf Lakmuspapier nicht röthen, auch die concentrirte Auflösung des weinsauren Kali (Tartar. tartaris.) nicht trüben, noch viel weniger mit kohlensaurer Kalilösung aufbrausen, so wie er, gehörig rectifizirt, auch das trockne kohlens. Kali nicht feucht macht. Entsteht in seiner wässerigen Auflösung durch Zusatz von Silberauflösung oder eines aufgelösten

Digitized by Google

Barytsalzes eine Trübung oder ein Niederschlag, so ist er mit Salzsäure oder Schwefelsäure verunreinigt. Der schwach sauer gewordene versüßte Salpetergeist hat die Eigenschaft, die Farbe mancher organischer Stoffe zu verändern; so wird Guajakharz schön blau und die Abkochung von Chinarinde und Nelkenwurzel schmutzig grün. Der versüßte Salpetergeist wird beim Zutritt der Luft sauer gleich der Salpeternaphtha, jedoch langsamer als diese. Das Sauerwerden beider Präparate wird, wie es scheint, bloß durch das Wasser bewirkt, welches die Säure der Naphtha abscheidet und den Äther in Alkohol verwandelt; denn wenn man einen Streifen Lakmuspapier in den Spir. nitr. dulc. eintaucht und auf die benäßten Stellen einen Tropfen Wasser fallen läßt, so entsteht augenscheinlich ein rother Flecken. Monheim (B. Rep. XI. 56) suchte das Sauerwerden des versüßten Salpetergeistes, welches, wie er glaubte, durch Salpetergas, das die Naphtha noch zurückgehalten, bewirkt werde, dadurch zu verhindern, daß er das Gefäß, worin der noch rohe Spirit. nitr. dulc. enthalten ist, während eines Zeitraums von ½ Jahr täglich öffnete und so dasselbe durch Schütteln mit der Atmosphäre in Berührung brachte, um das Salpetergas in salpetrige oder Salpeters. zu verwandeln und jetzt erst den Spiritus über gebrannte Magnesia rectifizirte. Durch dieses Verfahren wird aber die Naphtha selbst mit zersetzt und das Präparat an Naphtha ärmer, daher es längere Zeit dauert, ehe der Zutritt atmosph. Luft Säure darin entwickelt. Martius setzte den Spirit. nitr. dulc. bei der Rectification concentr. Ätzlauge zu, wo das Präparat noch nach 6 Monaten ohne Säure gefunden wurde (B. Rep. XV. S. 70). Da aber Ätzalkalien und alkalische Erden zersetzend auf die Salpeternaphtha einwirken und sich in salpetrigsaure und salpetersaure Salze umwandeln, so tritt bei der Rectification des versüßten Salpetergeistes über Ätzalkalien auch der Fall ein, daß das Präparat ärmer an Naphtha werden muß und sich dann bloß wegen des geringern Gehalts derselben länger, ohne sauer zu werden, aufbewahren läßt. Duflos (Brand. Arch. XXXVI. 279. XXXVIII. 157) gibt eine Vorschrift zur Bereitung des Spirit. nitr. dulc., nach welcher ein Präparat erhalten wird, das sich Jahre lang aufbewahren läßt, ohne sauer zu werden, wenn es nur nicht mit Wasser in Berührung kommt. Sie ist folgende: 2 Pfund feingeriebener Salpeter, 2 Pfund Schwefelsäure, zuvor bis auf 1163 sp. Gew. mit Wasser verdünnt, und 10 Pfund Alkohol von 95 bis 100 PC. Alkoholgehalt werden mit einander in einer Retorte vermischt, welche mit einer geräumigen tubulirten Vorlage versehen ist, aus deren Tubus eine Röhre in Wasser geleitet wird. Das Gemisch wird bei mäßiger Hitze bis nahe zur Trockne abdestillirt. Das Destillat wird zuerst mit fein vertheiltem, trocknem Kalkhydrat vermischt, bis alle freie Säure gesättigt ist und dann über 2 bis 3 Pfund fein zerriebene, wasserfreie, salpetersaure Kalkerde destillirt. Das zuerst übergehende $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{8}$ vom Gewicht des Destillats ist indessen sauer und ist besonders zu nehmen, worauf eine andere, vollkommen trockene Vorlage anzufügen ist. Der nun übergehende Antheil ist nicht sauer, hat 0,808 bis 0,812 sp. G. und stellt den reinen Spirit. nitr. dulc. dar.

Digitized by Google

Der salpetersaure Kalk, einmal angeschafft und angewendet, kann nach vorhergegangener Auflösung und Wiedereintrocknung unaufhörlich zu demselben Behuf angewendet werden. Braun empfahl, den Spirit. nitr. dulc. über Chlorcalcium zu rectifiziren; allein da sich dabei auf Kosten der Salpeternaphtha viel Salznaphtha bildet, so ist dieses Verfahren nicht zur Darstellung eines reinen Präparats geeignet. Schmidt (Geig. Magaz. XXXVI. S. 89) rectifizirt den versüßten Salpetergeist über stark ausgetrocknete Thonerde (weißen Bolus) bei ganz gemäßigtem Feuer und erhält auf diese Weise einen an Salpeternaphtha sehr reichen Spirit. nitr. dulc. der sich in gut verschlossenen kleinen Gläsern lange Zeit, ohne sauer zu werden, aufbewahren läßt. Als Redtel (d. Erfahrungen in der prakt. Pharm. S. 62) 20 Pfund versüßten Salpetergeist aus einer kupfernen Blase rectifizirte, erhielt er anfangs eine Parthie ganz reine Salpeternaphtha, die binnen wenigen Minuten in der warmen Hand verkochte, die aber auch aus einem umgekehrt aufbewahrten, mit guter Blase verbundenen Glase, welches noch im Sande stand, binnen wenigen Wochen völlig verflüchtigt war. Eine geringe saure Reaction macht den Spirit. nitr. dulc. zum Arzneigebrauch nicht untauglich; röthet er indessen das Lakmus stark, so muß er aufs neue über Magnesia rectifizirt werden. Man kann ihm jedoch auch die freie Säure durch Schütteln mit einer concentrirten Auflösung des neutralen weinsteins. Kali entziehen, wo die Säure sich mit dem Kali verbindet und Weinstein niederfällt; das gebildete salpeters. Salz bleibt in der wässerigen Flüssigkeit aufgelöst und der aufschwimmende versüßte Salpetergeist kann mittelst eines Scheidetrichters abgenommen werden.

Von den übrigen Naphthaarten sind noch zu erwähnen:

1.) die Oxalnaphtha, die erhalten wird, wenn man gleiche Theile Sauerkleesäure oder Sauerkleesalz und Alkohol mit 2 Theilen Vitriolöl destillirt, oder 8 Theile Alkohol über 1 Theil Sauerkleesäure mehrmals abzieht. Das Destillat aus Alkohol, Äther und einer öligen, sich zu Boden setzenden Flüssigkeit (Oxalnaphtha) bestehend, befreit man durch Abgießen von dem Alkohol, schüttelt die Naphtha in einem Cylinder mit Wasser, setzt sie der Luft aus, wo der Äther verdunstet und entfernt durch Kochen über Bleioxyd in einem Kolben, bis der Siedpunkt von etwa 100 bis auf 184° C. gestiegen ist, so wohl die anhängende Säure als den noch vorhandenen Alkohol und das Wasser. Die rückständige Naphtha wird aus einer trocknen Retorte rectifizirt und stellt eine farblose, ölartige Flüssigkeit dar, von 1,093 sp. G., schwach aromatischem, etwas lauchartigem Geruch und angenehm bitterem, etwas herbem Geschmack; kocht bei 183,5°, destillirt unverändert, ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich und wird sehr leicht zersetzt. Die Oxalnaphtha, ist aus 6 Kohlenstoff, 10 Wasserstoff und 4 Sauerstoff zusammengesetzt. Durch Einwirkung der Ammoniakflüssigkeit auf Oxalnaphtha entsteht Oxamid (s. Nitrogenium) und Alkohol; durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Oxalnaphtha aber außerdem noch ein Körper, den Ox-

Digitized by Google

mas wegen seiner Analogie mit dem Urethan Oramethan genannt hat. Dasselbe ist nach Mitscherlich aus 6 At. Kohlenst., 9 Wasserst., 2 Sauerstoff und 2 Stickstoff zusammengesetzt. Derselbe Körper bildet sich auch, wenn man zu einer Auflösung von Oralnaphtha in Alkohol vorsichtig Ammoniak in kleinen Mengen zusetzt, bis sich Oramid niederzuschlagen anfängt. Das Oramethan ist dann in der Auflösung enthalten und wird theils durch Stehenlassen, theils durch Abdampfen in großen und schönen Krystallen gewonnen. — Ätheroralsäure oder Oralweinsäure bildet sich, wenn Auflösungen von Alkalien in absolutem Alkohol zu einer Auflösung der Oralnaphtha in Alkohol in solcher Menge zugesetzt werden, daß nur die Hälfte der vorhandenen Sauerkleesäure durch das Alkali gesättigt wird, die andere Hälfte derselben aber mit der Naphtha verbunden bleibt; während sie beim Zusatz derselben im Überschuß sogleich in Oramid oder ein oralsaures Salz und Alkohol sich umwandelt. Das Kalisalz fällt in krystallinischen Schuppen heraus und die Säure läßt sich daraus isolirt darstellen, wenn man es in verdünntem Alkohol auflöst, durch Schwefelsäure das Kali bindet, die Auflösung mit Wasser verdünnt, die Säure mit kohlens. Baryt sättigt, das Barytsalz durch Verdunsten krystallisirt, wieder in Wasser auflöst und durch Schwefelsäure den Baryt ausfällt. Sie läßt sich aber nicht verdunsten, ohne in Kleesäure und Alkohol zu zerfallen, und wird eben so in Berührung mit schweren Metalloxyden zersetzt. Bei Einwirkung des Kaliums oder Natriums auf wasserfreie Oralnaphtha bildet sich nach Ettling (Ann. d. Ph. XXXVII. S. 400) 1.) eine rothe harzähnliche, sowohl in Alkohol als Äther und auch in Wasser lösliche Masse, welche dem äußern Ansehen nach mit dem braunrothen Harze des Aldehyds Ähnlichkeit hat, sich aber durch seine Löslichkeit in Wasser von demselben unterscheidet. 2.) eine neue ätherische Flüssigkeit, deren Siedpunkt so hoch liegt, daß während des ganzen Verlaufs der Einwirkung des Natriums auf die Oralnaphtha nichts davon übergeht. Diese Flüssigkeit erkannte Ettling für Kohlensäure-Naphtha.

2.) Die Weinsteinnaphtha bildet sich, wenn man Weinsteinsäure, Alkohol und Schwefelsäure destillirt, wo sie im Rückstande bleibt. Sie wird daraus abgeschieden, wenn man diesen mit Wasser verdünnt, mit Kali genau neutralisirt und abdampft, die Naphtha mit Alkohol auszieht und den Alkohol verdunstet. Die Weinsteinnaphtha, noch mit etwas schwefelsaurem Kali verunreinigt, ist von brauner Farbe, syrupartiger Consistenz, geruchlos, widerlich und bitter schmeckend, in Wasser und Alkohol leicht löslich, in der Hitze unter Bildung lauchartig riechender Dämpfe sich zersetzend und in wässerigen Alkalien in Weinsteinsäure und Alkohol zerfallend.

Barry (Ann. d. Ch. et de Ph. Mai 1836 S. 55) erhielt aus seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Weinsteins. und Paraweinsteinsäure auf Alkohol und Holzgeist das Resultat, daß beide Säuren auch ohne Hülfe von Schwefelsäure sehr gut sowohl Alkohol als Holzgeist ätherificiren (woraus ihm wahrscheinlich wird, daß dieß alle, wenn auch noch so schwache or-

Digitized by Google

ganische Säuren vermögen, sobald sie nur im Alkohol oder Holzgeist löslich sind) und zwar letztern, wegen ihrer größeren Löslichkeit in demselben, noch leichter, als ersteren, daß die Produkte der Einwirkung von Alkohol vollständig den unter ähnlichen Umständen mit Schwefelsäure erhaltenen entsprechen, indem sich die, der Schwefelweinsäure und Ätheroralsäure völlig analogen isomer. Säuren Weinsteinweins. und Paraweinsteinweinsäure bilden. Schon Trommsdorff beobachtete, daß eine Auflösung von Weinsteinsäure in absolutem Alkohol nach dem Eindampfen und Erkaltenlassen nicht krystallisirte, und daß sie, mit Kalk gesättigt, weinsteins. Kalk und eine Flüssigkeit lieferte, in welcher Weinsteinsäure, Alkohol und Kalk befindlich waren. Barry löste fein gepulverte Weinsteinsäure durch leichtes Aufkochen in ihrem gleichen Gewicht absolutem Alkohol, erwärmte 6 Stunden lang auf 65—70°, verdünnte die Hälfte der Auflösung mit seinem 4fachen Volumen Wasser und sättigte sie bei mäßiger Wärme mit kohlens. Baryt. Die von dem gefällten weinsteinsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit bei 40—50° eingeengt, hierauf von dem abermals abgesetzten Niederschlag abfiltrirt, schied beim ruhigen Stehen schöne Krystalle von weinsteinweinsaurem Baryt aus. Aus der andern Hälfte der Auflösung der Weinsteinsäure in Alkohol ließ sich durch Zusatz von Wasser keine Weinsteinnaphtha absondern. Die Bildung einer gewissen Menge von Weinsteinschwefelsäure geht selbst in der Kälte vor sich. Übrigens ist zu bemerken, daß man durch Einwirkung von Weinsteinsäure und Alkohol aufeinander in der Wärme stets eine syrupartige, gelb gefärbte Flüssigkeit erhält, während die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit liefert. Daß der kohlens. Baryt nicht erst die Bildung der Weinsteinweinsäure bedinge, hat Barry durch Versuche bewiesen. — Die Weinsteinweinsäure (Ätherweinsteinsäure) wird durch Zersetzung des in Wasser gelösten Barytsalzes durch Schwefelsäure, Filtration durch ein mit Salzsäure gewaschenes Filter und Abdampfung im Vacuo gewonnen. Sie bildet weiße, lange, verschobene Prismen, von süßsaurem, angenehmem Geschmack, die an der Luft schnell feucht werden, für sich bei 30° erweichen und in stärkerer Hitze in verschiedene Produkte zerfallen. An der Luft verbrennt die Säure mit alkoholähnlicher Flamme unter demselben Geruche wie Weinsteinsäure. In Wasser und Alkohol ist sie leicht auflöslich, in Äther aber unlöslich. Sie ist aus 12 At. Kohlenstoff, 20 At. Wasserstoff und 12 At. Sauerstoff (= 2 At. Weinsteinsäure, 1 At. Äther und 1 At. Wasser) zusammengesetzt. —

3.) Die Zitronennaphtha ist gelblich, ölartig, schwerer als Wasser, geruchlos, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich, in der Hitze zersetzbar und übrigens der Weinsteinnaphtha ähnlich. Mit der Zitronennaphtha stimmt die Äpfelnaphtha fast ganz überein. —

4.) Die Benzoenaphtha stellte Scheele zuerst dar, als er 3 Alkohol, 1 Benzoesäure und 1½ Salzsäure destillirte und eine neue Vorlage anlegte, sobald die Naphtha überging. Zieht man ein Gemenge von 4 Alkohol, 2 Ben-

Digitized by Google

zoes. und 1 Vitriolöl bis auf ½ ab, trennt die untere Schichte der rückständigen Flüssigkeit von der oberen sauren, wäscht sie mit Wasser aus, erhitzt sie dann mit Bleioxyd anfangs bis auf 215° und destillirt dann in eine erkaltete Vorlage über, so erhält man ebenfalls Benzoenaphtha. Dieselbe wird ferner gebildet, wenn man Chlorbenzoyl (s. Ol. amygd. amar.) mit Alkohol vermischt, wobei unter Erhitzung bis zum Kochen Salzsäure und Benzoenaphtha entsteht, die mit Wasser abzuscheiden und mit Chlorcalcium zu reinigen ist. Sie ist farblos, etwas dickflüssig, ölartig, von aromatisch obstartigem Geruch, stechendem Geschmack und 1,054 specifisches Gewicht; kommt bei 215° ins Kochen, destillirt unverändert über; verbrennt mit heller rußender Flamme; ist in Wasser unlöslich, löst sich in Alkohol leicht, nimmt so viel Benzoes. auf, daß sie endlich damit erstarrt, und wird durch wässerige Alkalien in Benzoesäure und Alkohol zersetzt. Sie ist aus gleichen Atomen Äther und Benzoesäure zusammengesetzt.

5.) Die Ameisennaphtha, welche schon oben bei der Ameisensäure (Seite 120) näher beschrieben worden ist, besteht aus 1 At. Ameisensäure und 1 At. Äther.

6.) Die Hydrocyannaphtha (Hydrocyanäther), welche in ihren Wirkungen auf den Organismus zwar der Blausäure gleicht, ohne jedoch von so schrecklicher Wirkung zu seyn, empfiehlt sich zum medizinischen Gebrauch. Um sie zu bereiten, unterwirft man ein Gemenge von schwefelweinsaurem Baryt (der erhalten wird, wenn man den mit 2 Th. Wasser verdünnten Rückstand der Ätherbereitung mit kohlensaurem Baryt sättigt, die Flüssigkeit filtrirt und zur Krystallisation befördert) und Kaliumcyanür in einer gläsernen Retorte einer gelinden Wärme und paßt eine tubulirte Vorlage an. Man erhält als Destillat eine farblose oder lichtgelbe Flüssigkeit, welche sich in zwei Schichten abscheidet, deren leichtere größtentheils in Hydrocyannaphtha besteht, welche aber noch nicht rein ist, sondern Wasser, Alkohol, Schwefeläther und Blausäure enthält. Um sie zu reinigen, schüttelt man sie heftig mit 4—5mal ihres Vol. Wassers, läßt sie dann bei einer Temperatur von 50—60° eine Zeit lang stehen, schüttelt sie dann wiederholt mit etwas Wasser, decantirt, läßt sie dann 24 Stunden in Berührung mit Chlorcalcium stehen und destillirt sie hierauf ab. Man erhält sie dann rein. Die Hydrocyannaphtha stellt eine Flüssigkeit von höchst unangenehmem, durchdringendem, knoblauchartigem Geruch dar, von specifischem Gewicht = 0,78, bei 82° C. siedend und sich in Wasser sehr wenig, dagegen in jedem Verhältniß in Alkohol und Äther lösend. Sie trübt in reinem Zustande die Silberauflösung nicht, ist sehr leicht entzündlich, mit blauer Flamme brennend und Ätzlauge wirkt nur in concentrirtem Zustande zerlegend auf sie ein.

Zu den Naphthaarten gehört auch die erst kürzlich von Pelouze und Liebig (Ann. d. Phar. XIX. p. 241) in den Weinen aufgefundene, den ätherischen Ölen vollkommen ähnliche Flüssigkeit, welche den Weinen den

Digitized by Google

eigenthümlichen Weingeruch ertheilt und nicht zu verwechseln ist mit dem für jede Weinsorte verschiedenen Bouquet, welches manchen Weinen sogar ganz fehlt und nicht flüchtig ist, auch nicht durch den Geruch erkannt wird. Dieses durch die Gährung entstandene Öl ist eine Verbindung einer neuen Säure (Oenanthsäure) mit Äther, also das erste Beispiel eines im Akte der Weingährung von selbst gebildeten, in Wasser unlöslichen wahren Äthers. Derselbe, nehmlich der Oenanthsäureäther (Oenanthsäurenaphtha) wird erhalten durch Destillation von großen Mengen Wein oder Weinhefen. Man vermischt Weinhefen mit ihrem halben Volumen Wasser, und destillirt mit Vorsicht über freiem Feuer. Der erhaltene Branntwein von 15° Cartier wird nochmals destillirt; er kommt dann zuerst von 22° und gegen das Ende der Destillation, wenn er 15° zeigt, erscheint das Öl, welches etwa $\frac{1}{1000}$ des Weines ausmacht. Die rohe Naphtha schmeckt scharf und bildet ein meist wasserhelles, zuweilen von Kupferoxyd grüngefärbtes Öl, welches durch Säuren entfärbt, auch durch Rectification farblos erhalten wird. Die rohe Naphtha enthält auch freie Oenanthsäure in verschiedenen Verhältnissen, anhängendes Wasser und Alkohol. Sie wird rein erhalten, wenn man bei Rectification der rohen Naphtha nur das erste Viertel auffängt, oder dadurch, daß man sie mit einer Lösung von kohlensaurem Natrum anhaltend schüttelt und erwärmt, und die milchige Mischung zuletzt zum Kochen erhitzt. Die reine Naphtha scheidet sich oben ab, kann abgenommen und durch Digestion mit Chlorcalcium von Wasser und Alkohol befreit werden. Die Oenanthsäurenaphtha ist dünnflüssig wie Pfeffermünzöl, farblos, von sehr starkem Weingeruch und scharfem, unangenehmen Geschmack; nur wenig flüchtig, bei 225—230° siedend. Bei Destillation mit Wasser gehen mit 1 Pfund Wasserdampf etwa 6 Gramm. Naphtha über; fixe Alkalien zersetzen sie sogleich, dagegen kohlensaure, so wie Ammoniak, nicht. Kocht man sie mit einer Lösung von Ätzkali, so verschwindet sie bald, Alkohol geht über und im Wasser bleibt önanthsaures Kali gelöst. Zusatz von verdünnter Vitriolsäure bewirkt sogleich vollständige Abscheidung der Säure, welche sich als ein geruchloses Öl auf die Oberfläche begibt. — Die Oenanthsäure erscheint auf diese letzte Art abgeschieden, als Hydrat; sie muß mit heißem Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium in der Kälte getrocknet werden. Sie besitzt dann bei 13° eine butterartige Consistenz, ist blendend weiß, schmilzt bei höherer Temperatur zu einem farblosen Öle, hat weder Geruch noch Geschmack, röthet Lakmus, ist in Alkohol und Äther leicht löslich, auch in ätzenden und kohlensauren Alkalien und bildet, wie die fetten Säuren, saure Salze ohne Reaction und neutrale Salze von alkalischer Reaction. Bei der Destillation für sich, geht anfangs ein Gemenge von Hydrat und Wasser über, später wasserfreie Oenanthsäure. Diese fängt bei 260° an zu sieden, der Siedpunkt steigt aber am Ende auf 293—295°, wobei sich die Säure etwas färbt. Sie schmilzt schwerer, als das Hydrat und erstarrt bei 31° C. Sie ist zusammengesetzt aus 14 At. Kohlenstoff, 26 At. Wasserstoff und 2 Sauerstoff.

Digitized by Google

Natrum. Alkali minerale. Soda pura. Natrum, mineralisches Alkali, reine Soda.

Das Natrum wird eben so wenig in reinem Zustande in der Natur angetroffen, als das Kali, sondern kommt gewöhnlich in Verbindung mit Säuren in allen drei Naturreichen vor. In der größten Menge findet sich aber die Grundlage desselben, das Natrium mit Chlor verbunden als Kochsalz, aus welchem es durch Kali, Bleioxyd ꝛc. als Natrum geschieden werden kann. Es kommt ferner in Verbindung mit Kohlensäure und Schwefelsäure theils in Quellen, Seen u. s. f., theils in fester Gestalt vor, desgleichen im salpeters. Natrum, im Glauberit, im Kryolith und in Verbindung mit Kieselerde und andern Erden in sehr vielen Steinen und Mineralien. Wegen seines häufigen Vorkommens im Mineralreich hat es eben den Namen *mineralisches Alkali* erhalten. Diejenigen Pflanzen, die am Meeresufer oder an salzigen Seen wachsen, geben durchs Verbrennen eine Asche, welche während des Verbrennens der Pflanzen weich wird und zusammenbackt, kommt unter dem Namen Soda zu uns. Das Natrum wurde lange Zeit mit dem Kali verwechselt und war früher eben so, wie das Kali, nur als kohlensaures Salz gekannt. Man stellt das reine Natrum (Ätznatrum) aus dem krystallisirten kohlensauren Natrum durch Behandlung desselben mit gebrannter Kalkerde ganz auf die beim Ätzkali beschriebene Weise dar; jedoch erfordern **100** Th. dieses krystallisirten *Carbonats* zur völligen Entsäuerung nur **33** Th. gewöhnlichen Ätzkalk. Auch kann man nach Berzelius **1000** Theile krystallisirtes Glaubersalz mit **254** Theilen Kalihydrat versetzen, abdampfen, wo das meiste schwefelsaure Kali anschießt, die Mutterlauge mit Alkohol mischen, welcher das übrige schwefelsaure Kali nebst dem unzersetzt gebliebenen Glaubersalz niederschlägt, das Filtrat mit Wasser versetzen und abdampfen. Das in fester Form dargestellte Ätznatrum befindet sich eben so, wie das Ätzkali, im Hydratzustande, hat eine weißgraue Farbe und kommt in seinen physischen und chemischen Eigenschaften fast ganz mit dem Kali überein; nur scheint seine Ätzkraft nicht ganz so energisch zu seyn. Sein spec. Gew. ist größer, als das des Kali; es beträgt **2,00**. Aus der Luft saugt es Feuchtigkeit und Kohlensäure ein, nimmt bald eine teigige Consistenz an, wird aber schon nach einigen Tagen wieder trocken, zerfällt in Pulver und ist jetzt in kohlensaures Natrum verwandelt, während das Ätzkali unter gleichen Umständen flüssig bleibt, indem das kohlensaure Kali ebenfalls an der Luft zerfließt und nur erst nach längerer Zeit, wenn es nehmlich ganz mit Kohlensäure gesättigt ist, in den festen Zustand übergeht. Zu den Säuren hat es zwar eine geringere Verwandtschaft, als das Kali, indessen zerlegt es doch die meisten übrigen Salze; seine Sättigungs-Capacität ist größer, als die des Kali. Am auffallendsten unterscheidet sich das Natrum von dem Kali durch die Verschiedenartigkeit der Verbindungen, die es mit andern Körpern eingeht, und die von denen, welche das Kali mit ihnen zusammensetzt, sehr verschieden sind. Die Natrumsalze, welche eine Sauerstoffsäure enthalten, nehmen mei-

Digitized by Google

stens beim Krystallisiren viel Wasser auf, sind alle in Wasser auflöslich, und zwar viel leichter als die Kalisalze und geben nicht, wie diese, mit den Auflösungen der schwefels. Alaunerde, der Weinsteinsäure oder der Platinlös. einen Niederschlag. Die Natrumsalze sind in der Regel entweder luftbeständig (nur das salpetersaure Natrum wird an der Luft feucht), oder sie verwittern, wie das kohlensaure Natrum, schwefelsaure Natrum ꝛc. an der Luft. Mit den Erden geht das Natrum ähnliche Verbindungen ein, wie das Kali, desgleichen mit mehreren schweren Metalloxyden und mit verschiedenen organischen Stoffen. Nach Cadet (Gehl. Journ. d. Ch. u. Ph. V. S. 156) fällt wohl das Kali den Campher aus seiner wässerigen Auflösung, das Natrum aber nicht. Das Natrum ist auf seine Reinheit wie das Kali zu prüfen.

Die metallische Grundlage des Natrums, das Natrium, läßt sich durch ein Verfahren, welches dem ähnlich ist, durch welches das Kalium erhalten wurde, darstellen. Man kann sich hiezu eben so wohl der elektrischen, als der chemischen Kräfte bedienen, nur daß man statt des Pflanzenalkali, das Mineralalkali anwendet. Da jedoch das Natrium weniger flüchtig ist, als das Kalium, so erfordert seine Darstellung auch einen höhern Hitzgrad. In dem Laboratorium Liebigs (Annal. d. Pharm. XX. S. 2) wurde das Natrium durch Destillation eines Gemenges aus kohlens. Natrum mit Kohle aus einer schmiedeisernen Queckſilberflasche dargestellt. Man mengt 1 Pfund kohlens. Natrum mit ¼ Pfund feinem Kohlenpulver recht innig und setzt dann noch ¼ Pfund einer gröber gepulverten Kohle zu; letztere deshalb, um das Zusammmenfließen der Masse zu verhindern und für den Durchgang der Gase porös genug zu bleiben. Wird weniger Kohle genommen, so geht viel einer schwarzen Masse mit über und die Ausbeute an Natrium ist nur gering. Die eiserne Flasche ist mittelst einer eisernen Röhre mit einer kupfernen Vorlage verbunden. Wenn die Flamme der aus der Flasche sich entwickelnden Gasarten gelb wird und ein in die Flasche gebrachter Eisenstab beim Herausziehen mit Natriumkügelchen angeflogen ist, dann legt man Steinöl in der Vorlage vor. Paßt man die Vorlage ohne weiters an, so entzünden die glühenden Gase das Steinöl und bewirken zuweilen eine heftige Explosion. Zündet man aber das Steinöl vorher absichtlich an und drückt den Deckel, während man ihn an das Rohr anschiebt, gleichzeitig in die Vorlage, so fällt, wegen Abschluß der Luft, alle Explosion weg. — Das Abkühlen der Vorlage geschieht durch Eis oder durch einen dünnen Wasserstrahl, den man mittelst eines Netzes über die ganze Vorlage ausbreitet. Das Feuer ist so zu leiten, daß die Flasche möglichst schnell ins Weißglühen kommt und stets in diesem Zustande erhalten wird. Das Natrium erscheint in rundlichen, erbsengroßen, zuweilen traubig angehäuften Kugeln, welche fast rein und zu den meisten Anwendungen ohne nochmalige Destillation tauglich sind. Um das Natrium in größern Massen zusammenzuschmelzen, binde man die Kugeln in ein Stückchen starke, nicht allzufeine Leinwand, lege das Bündelchen in kochendes Steinöl; das geschmolzene Natrum läßt sich wie Queckſilber ausdrücken und entweder in trockne, sogleich zuzuschmelzende Glasröhren

Digitized by Google

ziehen oder sonst in beliebige Form bringen. Das Natrium kommt in mehreren Eigenschaften mit dem Kalium überein, hat gleich diesem eine silberweiße Farbe, ist bei gewöhnlicher Temperatur weicher und geschmeidiger, als die übrigen Metalle, bei 20 R. ziemlich hart, läßt sich sehr leicht zu dünnen Blättchen ausdehnen und behält seine Geschmeidigkeit auch beim Gefrierpunkte bei. Bei + 50 wird es weich, bei + 90 vollkommen flüssig, verflüchtigt sich aber erst bei einer Hitze, die die des schmelzenden Glases übertrifft. Sein spec. G. ist 0,972. An der Luft oxydirt es sich nur langsam, bedeckt sich dann (vermöge des in der Luft befindlichen Wassers) mit einer Rinde von Natrum, entzündet sich aber erst in der Glühhitze, wobei es sodann Funken sprüht. Auf Wasser wird es ohne Entzündung, wiewohl zuweilen mit Funkensprühen sehr heftig oxydirt; wird es mit Wasser nur befeuchtet, so entzündet es sich sogleich. Decatel hat gezeigt, daß Natrium, wenn es auf Kohle oder vermittelst Kohle mit Wasser in Berührung gesetzt wird, sich stets entzündet, was mit Metall oder Glas nicht der Fall ist. Schon Serullas fand, daß sich Natrum auf Holz, so wie auch auf dickem Gummiwasser entzündete. Gibt man (nach Wagner) auf Natrium, indem es auf Wasser herumkreist, mittelst eines hölzernen Spatels einen harten Schlag, so entsteht eine starke Explosion, wodurch leicht das Gefäß zertrümmert wird. Dasselbe soll auch mit Kalium der Fall seyn. Im Allgemeinen hat es zum Sauerstoff weniger Verwandtschaft, als das Kalium; es zersetzt aber die meisten andern oxydirten Körper. Es wird, wie das Kalium, am besten unter rectifizirtem Steinöl aufbewahrt. Böttiger (J. d. prakt. Chem. 8. B. 7. H. S. 484) schnitt eine von Steinöl vollkommen befreite, möglichst große Natriumkugel mit einem scharfen Messer in 2 Theile und brachte die nicht eine Spur von krystallinischer Textur zeigenden 2 Hälften schnell unter Terpentinöl, schon nach Verlauf von wenigen Minuten gewahrte man an ihnen ein deutliches krystallinisches Gefüge, ähnlich dem sogenannten moiré métallique, welches durch Einwirkung angesäuerten Wassers auf verzinntem Eisenbleche entsteht. Das Natrium hat, so wie das Kalium, drei bestimmte Oxydationsstufen.

1.) Das Suboxyd. Dieses wird auf dieselbe Weise, wie das Kaliumsuboxyd, erhalten, dem es auch in seinen Eigenschaften ähnlich ist.

2.) Das Natriumoxyd, das Alkali-Natrum im wasserfreien Zustande. Dasselbe wird auf dieselbe Art, wie das reine Kali, gewonnen, von dem es sich in seinen äußeren Charakteren nur durch seine schwerere Schmelzbarkeit, indem es erst in starker Rothglühhitze in Fluß kommt, und durch seine viel geringere Flüchtigkeit unterscheidet. Setzt man zu demselben etwas Wasser hinzu, so findet zwischen beiden Körpern eine heftige Einwirkung statt. Das Oxyd wird weiß und geht in gewöhnliches Ätznatrum, Natrumhydrat über, das selbst in der größten Hitze 0,223 davon zurückbehält. Das Natriumoxyd, nehmlich das reine Alkali-Natrum, besteht aus 1 At. Natrium und 1 At. Sauerstoff.

3.) Das Natriumsuperoxyd erhält man, wenn Natrium auf einer Scheibe von Silber oder geschmolzenem Kochsalz bis zum Glühen in trockner

Digitized by Google

Luft oder in Sauerstoffgas erhitzt wird. Beim langsamen Verbrennen des Natriums entsteht dieses Superoxyd nicht. Es hat eine schmutziggelbe Farbe und ist etwas schwerer schmelzbar, als Kaliumsuperoxyd, mit welchem es übrigens gleiche Eigenschaften besitzt. Es besteht aus 1 At. Natrium und 3 At. Sauerstoff.

Eine Verbindung des Natriums mit Wasserstoff ist noch unbekannt. Die olivenfarbige Substanz des Natriums, die sich beim Erhitzen des Natriums im Ammoniakgas bildet, ist analog der Kaliumverbindung, ein Natriumamid. Zum Schwefel, zum Phosphor und zu andern Stoffen verhält sich das Natrium eben so, wie das Kalium. Mit andern Metallen legirt es sich leicht, und Böttger hat gezeigt, daß sich das Natrium-Amalgam besonders gut zur Darstellung der Quecksilber-Verbindungen anderer, schwer amalgamirbarer Metalle eignet. Mit dem Kalium liefert es eine Legirung, welche in allen Proportionen spröde, silberweiß und krystallinisch ist. Diejenige von 10 Th. Kalium mit 1 Th. Natrium schwimmt auf destill. Steinöl. Da man das Natrium leichter aus einem Gemenge von kohlens. Kali und Natrum mit Kohle darstellt, dabei aber eine Legirung desselben mit Kalium erhält, so hat man den Zeitpunkt zu beobachten, wo das in Terpentinöl gelegte Metallgemisch geschmeidig wird, und schließt es sogleich in verschlossenen Gefäßen unter Steinöl ein, weil dann der ganze Gehalt an Kalium oxydirt ist.

Niccolum. Nickel.

Das Nickelmetall wurde zuerst von Cronstedt 1751 als ein eigenes Metall entdeckt, dann aber erst später von Richter im reinen Zustande dargestellt. Es findet sich in der Natur nicht häufig; im metallischen Zustande ist es im Meteoreisen enthalten, so wie in dem sogenannten Harkies, aus der Grube Adolphus, bei Johann Georgenstadt, dann als Oxyd vorzüglich in einem Erze, welches Kupfernickel genannt wird, und in einigen andern Erzen mit Eisen, Kobalt, Arsen und Schwefel verbunden. Buchner (dessen Repert. XXII. S. 435) fand auch Nickel in der Asche vom Benzoeharze. Am reichhaltigsten an Nickeloxyd ist die sogenannte Kobaltspeise, ein Hüttenprodukt, welches auf den Blaufarbenwerken gewonnen wird. Die leichteste Darstellungsmethode des Nickels ist nach Wöhler folgende: Das geröstete Nickelerz (besonders Kobaltspeise, welche nicht selten krystallisirt angetroffen wird und aus Arsen und Nickel besteht) wird mit 3 Th. Pottasche und 3 Theilen Schwefel in einem Tiegel nach und nach in glühenden Fluß gebracht. Dabei bildet sich auf Kosten des in der Kobaltspeise enthaltenen Arsens arsenschwefliges Schwefelkalium und Schwefelnickel, welcher letzterer unaufgelöst bleibt und abgeschieden werden kann, wenn man die Masse nach dem Erkalten mit Wasser auskocht. Der Schwefelnickel wird nachher in Salzsäure aufgelöst, aus der Auflösung durch Fällung mit Kali das Nickeloxydhydrat abgeschieden, welches dann im wasserfreien Zustande durch Wasserstoff oder durch Glühhitze allein zu reguliniſchem Metall reduzirt werden

Bayerische Staatsbibliothek München

Digitized by Google

kann. Ältere Darstellungs- und Reinigungsmethoden sind in L. Gmelin's Handbuch der theoret. Chemie 1. Band 3. Aufl. S. 1214—1217 zusammengestellt.

Das Nickel hat im geschmolzenen Zustande eine silberweiße Farbe, dessen Weiße zwischen der des Zinnes und Silbers die Mitte hält, und starken Metallglanz; in fein zertheiltem Zustande, in welchem es durch Reduction des Oxyds mittelst Wasserstoff, oder durch Glühen des sauerkleesauren Oxydes erhalten wird, ist es grauschwarz. Es besitzt eine Härte, die von der des Eisens nur wenig verschieden ist, und nimmt deshalb eine schöne Politur an, ist sehr geschmeidig, hämmerbar und streckbar, besitzt aber nur die Zähigkeit des Zinks. Das specifische Gewicht des gehämmerten Nickels ist = 8,4. Es ist sehr strengflüssig, so strengflüssig, als Gußeisen und Mangan, wird vor dem Schmelzen weich und läßt sich schweißen. Das reine, auch vom Eisen ganz befreite Nickel besitzt nach dem Eisen den stärksten Magnetismus, indem es nicht nur vom Magnet gezogen wird, sondern selbst von ihm dauernde Polarität, ja diese selbst schon durch Feilen annehmen kann. Seine magnetische Kraft verhält sich zu der des Eisens, wie 35:55. An der Luft rostet das Nickel nicht und oxydirt sich selbst nicht in feuchter Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Bei höherer Temperatur zeigt das polirte Nickel alle Grade des Anlaufens mit Farben, hellgelb, dunkelgelb, hellviolblau, dunkelviolblau, wie Stahl; beim längeren Glühen oxydirt es sich nur langsam zu einer braunen, spröden Masse, die entweder ein Gemenge aus Oxyd und Metall ist, da sie noch vom Magnet gezogen wird, oder ein Suboxyd. Das bei schwacher Hitze durch Wasserstoffgas reduzirte Nickel entzündet sich nach dem Erkalten in Berührung mit Luft von selbst. Im Strom des Sauerstoffgasgebläses erhitzt, verbrennt es vollkommen zu Oxyd unter Aussprühung glühender Funken und wird endlich verglast, doch sehr langsam und später, als alle übrigen Metalle, daher kann man es von seinen Beimengungen in der Kobaltspeise vor dem Sauerstoffgasgebläse oder durch Schmelzen derselben mit ihrem doppelten Gewichte Bleiglätte (nur nicht von Arsen) reinigen, indem diese verbrennen, sich oxydiren, verglasen, während das Nickel noch metallisch bleibt. Da das Nickeloxyd sich in der Hitze des Porcellanofens ohne Zusatz eines brennbaren Körpers zu Metall reduzirt, so hat Richter das Nickel zu den edlen Metallen gezählt und ihm seine Stelle nach dem Gold, Platin, Silber und Quecksilber angewiesen. L. Gmelin erklärt aber diese Reduction als eine Folge der Einwirkung des Kohlenoxydgases, welches bei der hohen Temperatur die Tiegel durchdringe. Die Richtigkeit dieser letzteren Erklärung ist von Liebig und Wöhler bewiesen worden (Poggend. Annal. XXI. S. 584). Auch gibt Nickeldraht, an Volta's Säule als positiver Leiter in Wasser ragend, nicht Sauerstoffgas, wie Gold und Platin, sondern wird selbst oxydirt. Mit Salpeter verpufft das Nickel zu einem grünen Oxyd. Reines Wasser wird vom Nickel nicht zerlegt; aber dieses Metall wird von den meisten Säuren angegriffen, indem es sich entweder durch den Sauerstoff der Säuren, oder (unter Mitwirkung der disponirenden Verwandt-

Bayerische Staatsbibliothek München

Digitized by Google

ſchaft der Säure) durch den Sauerſtoff des Waſſers oxydirt und dann in der Säure auflöſt. Man kennt zwei Oxydationsſtufen des Nickels, das Oxyd und das Superoxyd. Das Oxyd bildet ſich beim Auflöſen des Nickels in Säuren. Durch Fällung einer ſauren Nickelauflöſung mit einem Alkali ſcheidet ſich daſſelbe als Hydrat mit ſchön apfelgrüner Farbe aus, welches beim Erhitzen ſein Waſſer fahren läßt und dunkelgrau wird. Dieſes Oxyd ertheilt manchen Mineralien ihre grüne Farbe und gibt mit Säuren die Nickelſalze, welche im waſſerhaltenden Zuſtande ſmaragd- und apfelgrün ſind, wenn nicht die Säure eine beſondere Farbe beſitzt, meiſtens aber eine gelbe oder braungelbe Farbe annehmen, wenn ſie das Waſſer verlieren. Die auflöslichen Salze ſchmecken ſüßlich herb, hintennach metalliſch; die unauflöslichen haben einen weniger ſtarken Metallgeſchmack. Auf Thiere wirken die Nickelſalze brechenerregend. Die auflöslichen neutralen Salze röthen alle ein wenig Lakmus. Durch Sauerkleeſäure entſteht in den Auflöſungen ein blaßgrüner, durch Gallusaufguß ein ſchmutzigweißer Niederſchlag. Aus den neutralen Auflöſungen des Nickels in Mineralſäuren wird durch Schwefelwaſſerſtoffgas nur ſehr wenig grünlichbraunes Schwefelnickel gefällt, denn die Fällung hört auf, wie etwas Säure frei wird; daher werden die genannten Auflöſungen, wenn ſie ſauer ſind, durch Schwefelwaſſerſtoffgas gar nicht verändert. Aus den Auflöſungen in Pflanzenſäuren wird das Nickel durch Schwefelwaſſerſtoffgas, durch ſchwefelwaſſerſtoffſaure Schwefelalkalien aus ſeinen Auflöſungen in allen Säuren gänzlich gefällt; aber in einem Übermaß derſelben wieder aufgelöſt. Das aus Säuren gefällte Nickeloxydhydrat wird von Ätzammoniakflüſſigkeit zu einer ſapphirblauen Flüſſigkeit aufgelöſt, die jedoch eine ganz andere Nüance hat, als die des Kupferoxyds in demſelben Auflöſungsmittel. Durch Aufnahme von Kohlenſäure aus der Luft nimmt ſie eine grüne Farbe an. Auch das kohlenſaure Ammoniak löſt den gebildeten Niederſchlag wieder mit blaugrüner Farbe auf; das kohlenſaure Kali und Natrum löſen ein wenig von dem Kupferoxydhydrat nur dann wieder auf, wenn die Flüſſigkeit ſehr concentrirt iſt. Auch der durch Blutlaugenſalz bewirkte ſehr blaße Niederſchlag, der beim Trocknen gewöhnlich mit einem geſättigten, grün gefärbten Rande eingeſäumt wird, iſt in Ammoniak mit ſchmutzig rother Farbe auflöslich, ſcheidet ſich aber nach einiger Zeit in glänzenden, falbroſenrothen, kryſtalliniſchen Blättchen wieder ab. Das Nickeloxyd gibt eine ſchmutzig iſabellgelbe Emailfarbe; die kalihaltigen Glasflüſſe werden davon ſapphirblau, die natrum- oder borarhaltigen aber hyacinthroth gefärbt; daher kann man mittelſt Nickeloxyds Kali von Natrum vor dem Löthrohr unterſcheiden. Das Nickelſuperoxyd findet ſich im unreinen Zuſtande in der Natur als Nickelſchwärze und entſteht beim Behandeln des Nickeloxydhydrats mit wäſſerigem Chlor, wobei ſich ein Theil des Oxyds zu Metall reduzirt, das ſich mit dem Chlor verbindet, der Sauerſtoff dieſes Antheils aber an das unzerſetzte Oxyd übergeht und dieſes in Hyperoxyd verwandelt. Mit Säuren geht dieſes Superoxyd keine Verbindung ein; denn, mit ihnen zuſammenkommend, verliert es Sauerſtoff, und es entſtehen die gewöhnlichen Nickeloxydſalze. —

Digitized by Google

Das Nickelmetall verbindet sich bei der Reduction seines Oxyds in einem Kohlentiegel mit Kohle; das kohlenstoffhaltige Nickel ist dem weißen Gußeisen ähnlich und spröde; auch scheidet sich dabei Kohle mit etwas Nickel verbunden, ein Nickelgraphit, ab. Mit Phosphor, Jod und Schwefel geht das Nickel Verbindungen ein; das Schwefelnickel findet sich auch schon fertig gebildet in der Natur. Wird Nickel in Chlorgas stark erhitzt, so entsteht Chlornickel, das sich in goldgelben, dem Muſivgold ähnlichen Schuppen sublimirt.

Es kommt jetzt im Handel metallisches Nickel in porösen, dunkelgrauen, ungeschmolzenen Stücken vor, die durch Zusatz von etwas Kohlenpulver aus auf nassem Wege bereitetem Nickeloxyd reduzirt sind. Diese Massen enthalten Kohle, Kieselerde, etwas Kobalt, sind aber übrigens ziemlich reines Nickel. Dieses Nickel wird zur Bereitung des Packfongs (Neusilber, Argentan) angewendet, einer im Äußern dem Silber ähnlichen, geschmeidigen Metallmasse, die sich in den meisten Fällen statt Silber gebrauchen läßt, und die man als ein Messing betrachten kann, worin ein Theil des Zinks durch Nickel ersetzt ist. Es wird aus Kupfer, Zink und Nickel in verschiedenen Verhältnissen zusammengesetzt, je nachdem es zu Löffeln, Gabeln, oder zu Messer- und Gabelheften oder zum Walzen und zu den aus solchem Blech verfertigten Gegenständen bestimmt ist. Es ist dem Anlaufen und Oxydiren nicht mehr als gewöhnliches Arbeitssilber unterworfen. Ein Zusatz von 2¼ PC. Eisen macht die Mischung weißer, aber härter und weniger geschmeidig. Das geschmolzene Neusilber ist krystallinisch und muß deshalb anfangs sehr behutsam gehämmert werden, ganz kalt geworden seyn und zwischen dem Hämmern jedesmal kirschbraun geglüht werden. Die binäre Verbindung des Nickels mit Kupfer läuft an der Atmosphäre stark an und bedeckt sich leicht mit Grünspan.

Von dem Nickel ist bis jetzt keine medizinische Anwendung gemacht worden.

Nitrogenium. Stickstoff.

Der Stickstoff (Salpeterstoff) kommt in der Natur sehr häufig vor. Er macht dem Gewichte nach fast ¾ unserer Atmosphäre aus, ist das Radical der Salpetersäure und ein Bestandtheil des Ammoniaks; ferner findet er sich in verschiedenen Pflanzenstoffen und in den meisten thierischen Substanzen, von welchen er einen wesentlichen Bildungstheil ausmacht. Der einfachste Zustand, in welchem wir den Stickstoff kennen, ist als Stickgas, welches auch in den Schwimmblasen der Fische und anderen Höhlen der Thiere enthalten ist. Man kann sich auf mehreren Wegen Stickgas verschaffen; am leichtesten aus der atmosphärischen Luft durch Entfernung des Sauerstoffs mittelst leicht oxydabler Körper, die mit dem Sauerstoff keine gasförmige Verbindung eingehen. Dieß geschieht, wenn man Phosphor in einer mit Wasser gesperrten und mit Luft gefüllten Glasglocke verbrennt, wo sich der Phosphor mit dem Sauerstoff der Luft zur Phosphorsäure verbindet, die von dem vorhandenen Wasser aufgelöst wird. Das zurückbleibende Stickgas befreit man durch Waschen mit Kalkwasser von der stets in der atmosphärischen Luft enthalte-

Digitized by Google

nen geringen Menge Kohlensäure und hernach durch Chlorcalcium von den Wasserdämpfen. Man kann auch Bleiamalgam, feuchte Schwefelleber, oder ein mit Wasser befeuchtetes Gemenge von Schwefel und Eisen in einem eingeschlossenen Raum mit atmosphärischer Luft in Berührung setzen und unter Schütteln so lange damit stehen lassen, als sie noch Sauerstoff absorbiren. Desgleichen wird Stickgas gewonnen, wenn man atmosphärische Luft mit Wasserstoffgas verpufft, oder das Gemenge aus atmosphärischer Luft und Wasserstoffgas mit Platinschwamm in Berührung bringt, wo der Wasserstoff sich mit dem atmosphärischen Sauerstoff zu Wasser verbindet. Im letztern Falle verfahre man nach Döbereiner auf folgende Weise: Man vermische in einer Glasflasche **100** Volumtheile (z. B. **100** Kubikzoll oder **100** Unzen Maaß) atmosphärische Luft mit **42** Volumtheilen Wasserstoffgas und senke in die aufrecht gestellte Flasche so schnell wie möglich eine frisch ausgeglühte und wieder erkaltete große eudiometrische Platinpille (s. Platina), welche mittelst eines **6—8** Zoll langen Eisendrahts an einen luftdicht schließenden Kork befestigt ist. Man drücke den Kork drehend luftdicht in die Mündung der Flasche und lasse das Ganze ruhig stehen. Nach kurzer Zeit erscheint die Platinpille rothglühend und es werden Wasserdämpfe gebildet, welche sich an der innern Oberfläche der Glasflasche verdichten. Nach einer Stunde kehre man die Flasche in einem Gefäße unter Wasser um und ziehe den Kork mit dem Draht und der Platinpille heraus. Es wird jetzt in die Flasche so viel Wasser treten, als der Umfang des vorhanden gewesenen Sauerstoffgases und Wasserstoffgases betrug, und das Gas, was zurückbleibt, ist Stickgas. Auch wird dieses Gas erhalten, wenn man **1** Theil vom Fett gereinigtes Muskelfleisch im fein zerstückten Zustande in einer gläsernen Retorte von der Größe, daß sie beinahe von den Stoffen angefüllt wird, mit eben so viel durch **2** Th. Wasser verdünnter Salpetersäure von **1,250** sp. G. übergießt, an die Retorte eine Gasleitungsröhre anfügt, diese in ein Gefäß mit ausgekochtem Wasser leitet und eine mit Wasser gefüllte Glasflasche darüber stülpt. Die in ein Sandbad gesetzte Retorte wird jetzt allmählig bis zur Gasentwicklung erwärmt und wenn die atmosphärische Luft der Gefäße durch das sich entwickelnde Stickgas ausgetrieben worden ist, so entferne man die Flasche, eine andere an deren Stelle bringend, und fange das nun übergehende Gas zum Gebrauch auf. Mit dem Überstülpen frischer, mit gekochtem Wasser gefüllter Flaschen ist jetzt so lange fortzufahren, als noch Gas übergeht, wobei immer auf genaue Verschließung der Flaschen unter Wasser durch gute Korkstöpsel gesehen werden muß. Da das auf diesem Wege erhaltene Stickgas bedeutend mit kohlensaurem Gas verunreinigt ist, so muß man die ganze Gasmenge in eine geräumige gläserne, zuvor mit ausgekochtem Wasser angefüllte Vorlage überfüllen, eine hinreichende Menge Kalkmilch zusetzen, das Gefäß sogleich luftdicht verschließen und eine halbe Stunde anhaltend schütteln. Das jetzt von dem kohlensauren Gas befreite Stickgas wird nun in zuvor mit gekochtem Wasser angefüllten Glasflaschen von beliebiger Größe in der pneumatischen Wanne übergefüllt, und das jedesmal mit Gas gefüllte

Digitized by Google

Gefäß noch unter der Wasseroberfläche genau verschlossen. In diesem Proceß wird das Stickgas wahrscheinlich theils aus dem Fleische, theils aus der Salpetersäure entwickelt, tritt aber jedesmal mit kohlensaurem Gas vermengt auf. Andere Verfahrungsarten, Stickgas darzustellen, sind noch folgende:

1.) Man vermenge 1 Th. ganz trocknen, fein gepulverten Salpeter mit 15—20 Th. fein gepulverter Eisenfeile, gebe das Gemenge in eine an einem Ende zugeschmolzene lange Glasröhre, fülle den leerbleibenden Raum derselben mit trocknem Sand aus, füge an ihre Mündung ein Gasleitungsrohr luftdicht an, erhitze hierauf den Inhalt der Röhre mit einer Alkohollampe nach und nach und so lange, bis die ziemlich schnell erfolgende Gasentwicklung aufhört. Das Gas ist auf die vorhin angegebene Weise aufzusammeln. Das Eisen desoxydirt die Salpetersäure, und die Grundlage derselben, der Stickstoff, wird frei.

2.) Man schmelze nach Emmet salpetersaures Ammoniak mit einigen ganzen Zinkstücken in einer Retorte und fange das Gas auf. Das Zink zersetzt die Salpetersäure in Stickgas und das Ammoniak entweicht. Beim Auffangen des Gases über Wasser wird das Ammoniak verschluckt.

3.) Vogel (Schweigger's Journal für Chemie u. Physik IV. B. S. 71. 1812) erhielt auf folgende Weise ein vorzüglich reines Stickgas: Man bringe glühende Kohlen so lange unter Wasser, bis sie recht durchnäßt sind, fülle mit denselben ein etwas hohes irdenes Gefäß an, stürze über dieses ein Glas und sperre dieses mit Wasser, so wird in wenigen Tagen die in dem Glas enthaltene Luft vollkommen desoxydirt seyn und in reinem Stickgas bestehen. — Die Beendigung des Processes erkennt man leicht, wenn das Sperrwasser nicht mehr steigt, weshalb auch das Kohlengefäß etwas hoch seyn muß, damit das Wasser nicht hineinlaufen und die Kohlen verhindern könne, auf das atmosphärische Gas zu wirken. Da die Kohle auch zugleich eine große Verwandtschaft zur Kohlensäure äußert, so zieht sie diese ebenfalls an, so daß das rückständige Stickgas nur mit der unbedeutenden Quantität Wasserstoffgas gemengt seyn kann, die Humboldt in der atmosphärischen Luft gefunden hat. — Endlich wird noch Stickgas erhalten, wenn man Chlorgas in eine wässerige Auflösung von Ammoniak leitet, so wie auch, wenn man ein Gemenge von 2 Theilen Salpeter mit 1 Theil Salmiak in der Glühhitze zersetzt.

Das Stickgas, Salpeterstoffgas (Gas nitrogenium, azoticum) ist gleich der atmosphärischen Luft unsichtbar, geruch- und geschmacklos, permanent elastisch. Sein spec. G. verhält sich zu dem der Luft wie 0,976 zu 1,000; es ist also 14mal schwerer als das Wasserstoffgas, bricht auch das Licht stärker als die atmosphärische Luft. Thiere, welche in dieses Gas gebracht werden, ersticken augenblicklich; daher hat man demselben den Namen Stickgas oder tödtendes Gas gegeben, obwohl es diese Eigenschaft mit dem brennbaren Gas und vielen andern Gasarten gemein hat. Es hat zugleich die Eigenschaft, brennbare Körper nicht in sich brennen zu lassen, unterscheidet sich aber von dem brennbaren Gas darin, daß es das Kalkwasser nicht trübt, so

Digitized by Google

wie von allen sauren Gasarten und dem Ammoniak darin, daß es vom Wasser nur in geringer Menge verschluckt wird. Das Stickgas hat demnach nur verneinende Charaktere und nur seine Verbindung mit dem Sauerstoff zur Salpetersäure (s. Acidum nitricum) kann als sein positiver Charakter aufgestellt werden.

Der Stickstoff gehört zu den einfachen Stoffen; alle Bemühungen, ihn zu zerlegen, sind bis jetzt ohne entscheidendes Resultat geblieben. Übrigens zeigt der Stickstoff nur geringe Verwandtschaft zu den übrigen Stoffen und verbindet sich mit keinem einfachen Körper unmittelbar, sondern nur im Entwicklungsmomente und unter Mitwirkung anderer Kräfte. Seine Verbindungen werden meistens sehr leicht, größtentheils schon durch geringe Veranlassungen äußerst plötzlich aufgehoben, wobei er in Gasgestalt frei wird und oft die heftigsten Verpuffungen bewirkt.

Mit dem Sauerstoff verbindet sich der Stickstoff in mehreren Verhältnissen (s. Acid nitric.). Mischt man Stickgas mit Wasserstoffgas zusammen, so erleidet es keine Veränderung; unter gewissen Umständen, die S. 320 angegeben wurden, verbinden sie sich mit einander zu Ammoniak, welches aus 1 At. Stickstoff und 3 At. Wasserstoff zusammengesetzt ist. — Dieß ist die einzige Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserst., die bis jetzt isolirt dargestellt worden ist. Eine hypothetische Verbindung von 2 At. Stickstoff mit 4 At. Wasserstoff bezeichnet man mit dem Namen Amid. Man kennt bis jetzt 4 Verbindungen des Amids mit andern Körpern, nehmlich Kaliumamid, (s. Kalium), Natriumamid, (s. Natrium), Benzamid (s. Ol. amygd. aether.) und Oxamid. Nach Kanne gehört auch der Merour. praecipit. alb. (s. Hydrargyrum) zu dieser Klasse von Körpern.

Oxamid entsteht, wenn sauerkleesaures Ammoniak für sich erhitzt wird, es verliert anfangs sein Wasser, schmilzt dann, kocht auf und zersetzt sich, sich verflüchtigend. Die Vorlage enthält kohlensaures Ammoniak, Wasser und den neuen Körper, Oxamid genannt. Die übrigen dabei erscheinenden Produkte sind: Kohlenoxydgas, Kohlensäure, Wasser und Cyan. Das Oxamid bildet sich übrigens aus allen Salzgemengen, aus denen durch doppelte Zersetzung kleesaures Ammoniak entstehen kann. Die Bildung desselben geschieht noch vor der Sublimation, es zersetzt sich aber während derselben zum großen Theil wieder. Umstände, welche ein längeres Beharren, der der Bildung des Oxamids günstigen Temperatur möglich machen, aber plötzliche Temperaturerhöhung verhindern, wie z. B. die Mitsublimation von Salmiak, vermehren die Ausbeute. Der Salmiak sublimirt bei einer etwas niedern Temperatur, als das Oxamid für sich, reißt es aber mit über; wenn aber schon aller Salmiak über ist, ist noch Oxamid in der Masse zurück. Das Oxamid ist weiß (seine gewöhnliche graue Farbe rührt von einer Verunreinigung her), undeutlich krystallisirend, geschmacklos und ohne Reaction auf Probepapier. In der Wärme löst sich das Oxamid in Wasser auf, scheidet sich aber beim Erkalten unverändert ab. In der Hitze wird es theils unzersetzt verflüchtigt, theils in Cyan und Kohle zerlegt. Es besteht aus 1 At. Amid und 2 At. Kohlenoxyd.

Digitized by Google

Jede Amidverbindung muß, wenn sie sich auf Kosten der Bestandtheile des Wassers zerlegt (s. Kaliumamid oben bei Kalium), auf der einen Seite die Bildung eines Oxyds oder einer höhern Oxydationsstufe, und auf der andern die Bildung von Ammoniak veranlassen. Oxamid und Benzamid zerlegen sich mit Wasser nicht, aber bei Gegenwart von Säuren, die sich mit dem Ammoniak, oder von Alkalien, die sich mit den neu entstehenden Säuren verbinden können, werden sie sogleich auf die beschriebene Weise zerlegt. Wenn man zur Zusammensetzung des Oxamids und Benzamids die Bestandtheile von 1 At. Wasser addirt, so entsteht aus dem erstern Kleesäure und Ammoniak, aus dem letztern Benzoesäure und Ammoniak. Dumas rechnet zu den Amiden noch den Harnstoff (s. Liebig's und Poggend. Handwörterbuch der Chemie 1837. S. 304.)

Kohlenstoff und Stickstoff lassen sich direct auf keine Weise mit einander verbinden. Die thierische Kohle und das Cyan (s. diese Artikel) sind aber Verbindungen des Stickstoffs mit dem Kohlenstoff. Nach den Untersuchungen Liebig's scheint es, daß sich Kohlenstoff und Stickstoff in eben so mannigfaltigen Verhältnissen mit einander verbinden, als Kohlenstoff und Wasserstoff, wodurch sich mehrere organische Radikale darstellen.

Aus dem Cyan und seinen Verbindungen sind in neuester Zeit von Liebig anderweitige Stickstoffverbindungen dargestellt und in dem X. B. der Annal. d. Ph. beschrieben worden. Dahin gehören 1.) das Melon, dargestellt durch Erhitzen des Schwefelcyans, in einer Retorte, wo es als eine zitronengelbe Substanz im Rückstande bleibt. Es zerfällt in hoher Temperatur in 4 Vol. reines Cyangas und 3 Vol. Stickgas. 2.) Das Melam, gebildet durch Erhitzung des Schwefelcyanammoniums; ein weißes schweres körniges Pulver darstellend und aus 6 At. Kohlenstoff, 9 At. Wasserstoff und 11 At. Stickstoff bestehend. 3.) Das Melamin, entstehend durchs Kochen des Melams mit Ätzlauge und in ziemlich großen weißen starkglänzenden Krystallen erscheinend. Es ist zusammengesetzt aus 6 At. Kohlenstoff, 12 At. Wasserstoff und 12 At. Stickstoff. 4.) Das Ammelin, sich aus Melam durch Behandlung mit Säuren und Alkalien bildend, stellt ein weißes, seidenglänzendes, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliches Pulver dar. Es ist zusammengesetzt aus 6 At. Kohlenst., 10 At. Stickst., 10 At. Wasserst., 2 At. Sauerstoff. 5.) Das Ammelid aus Melam, Melamin oder Ammelin unter Mitwirkung der Bestandtheile des Wassers entstehend, wenn diese Stoffe in der Wärme in Vitriolöl aufgelöst werden, aus welcher Auflösung es durch Zusatz von kohlens. Alkalien als ein weißes, glänzendes, in Wasser unlösliches, aber in Säuren auflösliches Pulver zu Boden fällt. 6.) Die Cyanylsäure, welche durch Auflösen des Melons in kochender Salpetersäure erhalten wird, schießt nach dem Erkalten in Krystallen an. Sie kommt mit der Cyanursäure (s. Harnstoff) überein, ist aber in Wasser löslicher und besitzt das doppelte Atomgewicht, als diese. 7.) Das Chlorcyan, ein Zersetzungsprodukt des Schwefelcyankaliums durch Chlorgas, bildet sehr weiße glänzende Blätter und Nadeln, von ganz entschiedenem Geruche nach Mäuseexcre-

Digitized by Google

menten. Es besteht aus 3 At. Chlor und 3 At. Cyan. 8.) Das Cyamid ein weißes Pulver, gebildet aus Chlorcyan durch Erwärmen mit wässerigem Ammoniak oder Behandeln mit Ammoniakgas.

Das Schwefelcyan, dessen Entstehung oben S. 58 erwähnt wurde, läßt sich aus dem Schwefelcyankalium durch Chlorgas ausscheiden, wenn man dieses durch eine Auflösung des erstern streichen läßt, wobei aber die Auflösung des Schwefelcyankaliums vorher erhitzt werden muß, damit das entstehende Chlorkalium die Röhre nicht verstopft. Das Schwefelcyan ist eine feste, weiche, zusammenbackende, abfärbende, geruchlose, in Wasser unlösliche Masse von hochgelber Farbe, welche sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen unter theilweiser Zersetzung verflüchtigt. Mit Kalium verbindet es sich bei höherer Temperatur; mit Ätzlauge gibt es eine dunkelgelbe oder rothe Flüssigkeit, woraus Säuren das Schwefelcyan fällen. Die Schwefelcyanmetalle lösen sich größtentheils in Wasser auf und zersetzen sich in der Glühhitze. Ein Schwefelwasserstoffcyan wurde von Wöhler entdeckt.

Olea et Pinguedines. Oele und Fette.

Mit dem Namen Öle und Fette bezeichnet man eine große Klasse von Naturkörpern, welche ausschließend den organischen Substanzen angehören. Die erstern, die Öle, werden wieder in fette und ätherische unterschieden; die Fette aber, da sie in ihren Eigenschaften den fetten Ölen ganz ähnlich sind, diesen beigezählt.

Noch gibt es andere, gleichfalls mit dem Namen Öl bezeichnete Substanzen, die aber Produkte sind und entstehen, wenn organische Stoffe der trocknen Destillation unterworfen werden. Dieselben haben einen brandigen widrigen Geruch, dunkle Farbe und dickliche Consistenz; man nennt sie brandige oder empyreumatische Öle.

I. Fette oder ausgepreßte Öle. Olea expressa unguinosa.

Die fetten Öle haben ihren Sitz vorzüglich in den Früchten der Pflanzen (Samen) oder in den Hüllen, welche dieselben umgeben; seltner sind sie in dem Fleische, worin der Samenkern liegt, enthalten, wie bei den Oliven, Lorbeeren und Hartriegelbeeren und in Wurzelknollen, z. B. den Erdmandeln. Einige thierische Stoffe, wie die Ameisen, die Eyer der Vögel ꝛc. enthalten ein dem Pflanzenöl gleichkommendes Öl.

Die fetten Öle werden gewöhnlich durch das Auspressen der Theile, worin sie enthalten sind, gewonnen. Um sie von möglichster Güte zu erlangen, muß man die Kerne oder Samen, wenn sie mit harten Schalen umgeben sind, von diesen, so wie durch Abschlagen und Abreiben mit grober Leinwand von Staub und anderen Beimengungen befreien, sie darauf in einem eisernen Mörser gröblich zerstoßen oder zermahlen; dann entweder ohne weitere Vorbereitung in nicht zu dichte leinene oder roßhärene Säcke oder Tücher einschlagen und sie in der gewöhnlichen Schraubenpresse stark auspressen,

Digitized by Google

oder, wie es gewöhnlich geschieht, die zerstoßenen Samen vorher über gelindem Feuer in einem Kessel unter beständigem Umrühren erwärmen und dann erst zwischen den ebenfalls mäßig erwärmten Platten langsam durch anfangs gelinden, dann zuletzt möglichst starken Druck auspressen. Das ganz kalt gepreßte Öl ist das reinste und auch weit heller und wohlschmeckender als das in der Wärme gepreßte. Man erhält aber dadurch nicht die ganze in der Substanz enthaltene Quantität Öl, welche auch nicht leicht durch einmaliges warmes Pressen ausgeschieden wird. Um daher den Rest zu gewinnen, wird der ausgepreßte Rückstand nochmals zerstoßen, mit etwas Wasser angefeuchtet, gelinde erwärmt und in die gleichfalls erwärmte Presse gebracht.

Das Öl, welches jetzt abfließt, ist von geringerer Güte, als das erste, daher zum Verderben auch geneigter. Bei dickflüssigen Ölen läßt sich das Auspressen in der Kälte nicht vornehmen, weil solches nicht abfließen würde. Das Erwärmen der auszupressenden Substanz bewirkt das Gerinnen des Eyweißes in den Samen, welches sich dadurch besser vom Öl trennt, und es trocknet dadurch in schleimigen Samen der Schleim aus; es hat aber den Nachtheil, nicht selten die Beschaffenheit des Öls zu verändern, theils dadurch, daß das heiße Öl aus den Samen Stoffe aufnimmt, welche nicht in das kalt gepreßte übergehen, theils dadurch, daß bei nicht gehöriger Vorsicht oder zu starkem Erwärmen die Schleim- oder eiweißartigen Stoffe anbrennen und so dem Öl einen unangenehmen Geruch und Geschmack ertheilen, wodurch dann das Öl leicht eine ranzige Beschaffenheit annimmt. Diesem läßt sich dadurch begegnen, daß man die Samen vor dem Pressen nicht über freiem Feuer erhitzt, sondern bloß in einem Beutel von dem Dampfe des kochenden Wassers durchdringen läßt und dann zwischen den mäßig erwärmten Platten auspreßt. Was nach dem Pressen im Preßtuche zurückbleibt, heißt Ölkuchen oder die Kleye des Samens. Einige fette Öle von dicklicher Consistenz (sogenannte Pflanzenbuttern), z. B. Cacaobutter- und Purgierkörner-Öl, kann man durch Auskochen mit Wasser aus den Kernen abscheiden, die sie enthalten. Man stampft diese Kerne, schüttet sie in einen dünnen leinenen Beutel und wirft diesen in warmes Wasser, das dann bis zum Kochen zu erhitzen und einige Zeit im Kochen zu erhalten ist. Wird das Gefäß hierauf vom Feuer genommen und in die Kälte gestellt, so sammelt sich das Öl auf der Oberfläche des Wassers, das dann, wenn alles erkaltet ist, abgenommen werden kann. Auf diesem Wege wird aber nicht so viel Öl erhalten, als durch die Presse, und bei sehr schleimigen Samen ist diese Methode auch gar nicht anwendbar. In einigen Fällen bringt man, wie bei den Oliven, die Früchte dadurch, daß man sie anhäuft und sich erhitzen läßt, in eine Art Gährung und preßt sie dann erst aus.

Im Großen werden die Öle in eignen Mühlen, den Ölmühlen, dargestellt, oder, wie man zu sagen pflegt, ausgeschlagen. Dasjenige Öl, welches zuerst abfließt, wird Jungfernöl genannt. Die rückständigen Ölkuchen werden von neuem gestampft, unter Ansprengung mit Wasser in einem Kessel

Digitized by Google

erwärmt und geben, wie zuvor ausgepreßt, eine neue, aber stärker gefärbte Menge Öl.

Die frischausgepreßten Öle sind von den mit durchgedrungenen schleimigen Theilen, die sich in größerer Menge dabei befinden, wenn die Öle mit Zusatz von Wasser ausgepreßt wurden, allemal trübe, und so wenig dieß sonst zu ihrer Empfehlung dient, so gibt es doch, z. B. beim Mandelöl, Leinöl, einen Beweis für die frische Bereitung derselben mit ab. Außer dem Schleim enthalten sie öfters noch färbende, riechende und schmeckende Beimischungen. Durch ruhiges Hinstellen an einen kühlen Ort setzt sich zwar ein Theil des Schleims ab, und das Öl wird hell und klar; allein ein Rückhalt davon macht doch das Öl nach einiger Zeit zum Ranzigwerden geneigt. Die Öle müssen, nachdem sie von den schleimigen Theilen durch wiederholtes Ablassen und Filtriren des letzten trüben Antheils möglichst gereinigt worden, in steinzeugnen oder gläsernen Flaschen im Keller aufbewahrt werden. Nußöl, Baumöl und Leinöl, bekommen, wenn man sie längere Zeit in gut verkorkten, nicht ganz vollgefüllten Gläsern an der freien Luft stehen läßt, eine ungleich weißere Farbe, und dieser Erfolg findet noch sicherer statt, wenn die Öle, mit einer äußerst dünnen Wasserschicht bedeckt, der Luft ausgesetzt bleiben. Die gefärbten, schleimichte Theile enthaltenden Öle lassen sich von den Beimengungen größtentheils befreien, wenn man sie mit Wasser und Sand längere Zeit schüttelt und dann der Ruhe überläßt. Vollständiger geschieht die Reinigung mittelst Vitriolöl, welches auf den Schleim zerstörender wirkt, als auf das Öl, und auch die andern Beimischungen, als Farbstoff ꝛc. zerstört. Man gieße in ein irdenes Gefäß eine halbe Unze Vitriolöl und auf dieses schnell 2 Pfund des zu reinigenden Öls und rühre das Gemenge fleißig um. Das Öl nimmt eine grüne Farbe an, trübt sich, und es scheiden sich verkohlte Theile aus. Hierauf schwindet die grüne Farbe, und das Öl wird weiß. Die grüne Farbe, welche das Öl im Anfange annimmt, rührt von der blauschwarzen Farbe der Kohle her, welche mit der gelben Farbe des Öls eine grüne Farbe bildet. Nach einigen Tagen klärt man es vom Bodensatze ab, entfernt die Schwefelsäure durch sorgfältiges Waschen mit Wasser (zuletzt mit Zusatz von etwas Kreide) und filtrirt es nöthigen Falls in Bottichen mit durchlöchertem Boden, dessen Löcher mit 3 bis 4 Zoll langen Dochten ausgefüllt sind. Durch gemeinschaftliche Einwirkung von Luft und Wasserdampf wird auch eine theilweise Reinigung der Öle bezweckt, wobei sich aus denselben eine bräunliche Materie ausscheidet. Filtration der Öle durch Kohlenpulver, am besten in der Real'schen Presse, oder Digestion über Alaunerde dient ebenfalls zu ihrer Entfärbung. Nach Mosse (Dingl. polyt. Journ. L. 400) lassen sich die Öle durch mehrstündiges Kochen im Wasser- oder Dampfbade in verschlossenen Kesseln reinigen; die fremdartigen Stoffe scheiden sich dabei als Schaum auf der Oberfläche des Öls ab. Werden Baumöl, Mohnöl und Mandelöl 24 Stunden lang mit Knochen- oder Blutlaugen-Kohle macerirt, so verlieren sie ihre Farbe, nehmen aber eine solche

Digitized by Google

Flüssigkeit an, daß, um damit Cerat von gewöhnlicher Consistenz zu machen, ⅛ Wachs mehr, als außerdem, nöthig ist.

Die Menge von Öl ist bei den verschiedenen Pflanzenstoffen sehr verschieden, wechselt auch bei derselben Art je nach der Witterung und dem Klima ab. Das meiste Öl geben die Oliven, die Samen von Lein, Hanf, Mohn, die Wallnüsse, Haselnüsse, Bucheckern, u. s. w. Die Fruchtkerne von Bertholleta excelsa sind so ölreich, daß sie, ohne alle Vorbereitung angezündet, mit der reinen hellen Flamme einer guten Öllampe fortbrennen.

Die fetten Öle sind bei gewöhnlicher Temperatur entweder flüssig oder fest; die festen werden in der Regel noch unter der Temperatur des siedenden Wassers flüssig. Mit Erniedrigung des Temperaturgrades vermindert sich ohne Ausnahme die Flüssigkeit der Öle, indessen gehen mehrere, z. B. Leinöl, Hanfsamenöl ꝛc. erst bei sehr hohen Kältegraden in den festen Zustand über, während andere, wie Baumöl, schon bei geringer Kälte gerinnen. Im reinen Zustande sind die Öle wahrscheinlich immer farb- und geruchlos; gewöhnlich aber haben sie eine gelbliche, grünliche oder bräunliche Farbe. Sie sind auch geruchlos; doch bemerkt man bei den meisten derselben den Geruch der Pflanzen, aus welchen sie erhalten werden; wenigstens zeigen sie solchen, so lange sie frisch sind. Gewisse Öle haben aber von besonderen beigemischten Säuren oder ätherischen Olen einen eigenthümlichen Geruch. Sie sind ferner von mildem, gelindem, nicht scharfem Geschmack und nur durch ihre Schlüpfrigkeit auf der Zunge bemerkbar; jeder Beigeschmack weist auf Verunreinigung oder Verderbniß hin. Sie zeigen weder alkalische, noch saure Eigenschaften. Auf Papier machen sie einen bleibenden Ölflecken; die Electricität leiten sie nur schwach oder gar nicht. Sie durchdringen zwar die Körper, mit denen sie in Berührung kommen, leicht und benetzen sie stark, erweichen dieselben aber nicht, wie Wasser. Wenn man mit Öl Leder einschmiert, um es dadurch weich und geschmeidig zu erhalten, so muß das Leder vorher, wenn es hart geworden ist, in Wasser aufgeweicht werden; das Öl nimmt dann die vorher vom Wasser geöffneten Poren ein. Thon saugt das Öl leicht mechanisch ein; er dient daher dazu, Ölflecken aus Papier, Kleidern oder aus dem Fußboden zu entfernen. Man belegt diese Flecken mit Thon, der vorher mit Wasser oder Alkohol zu einem steifen Teig angemacht worden ist; der Thon saugt dann beim Trocknen das Öl ein, so daß dieses verschwindet. Wenn man 8 Unzen vom reinsten Terpentinöl, 1 Unze Alkohol von 40° B. und eben so viel Äther mit ein wenig Zitronenöl gut zusammenschüttelt, so lassen sich mit dieser Mischung Fettflecken sehr gut und ohne Änderung der Farben der Stoffe entfernen. Das specifische Gewicht der fetten Öle ist geringer, als das des Wassers, auf dem sie demnach, da sie darin ganz unauflöslich sind, schwimmen; es wechselt ab zwischen 0,918 und 0,936. Sie theilen mit den ätherischen Ölen die sich auf die Adhäsion nicht mischbarer Flüssigkeiten gegen einander gründende Eigenschaft, auf die Oberfläche des Wassers, so wie mehrerer andern Flüssigkeiten getropft, sich zu einem dünnen Häutchen darauf auszudehnen. Beim Schütteln mit Was-

Digitized by Google

ser wird das Gemenge zwar unklar, aber nachher schwimmt das Öl wieder obenauf und das Wasser bleibt darunter.

Bei abgehaltenem Luftzutritt in verschlossenen Gefäßen lassen sich die fetten Öle lange aufbewahren, ohne eine Veränderung zu erfahren; beim Zutritt der atmosphärischen Luft verändern sie sich jedoch nach und nach. Setzt man sie der Luft längere Zeit aus, so verlieren sie jedenfalls an Flüssigkeit und verdicken sich. Diejenigen, welche sich bloß salbenartig verdicken und eine weiße Farbe annehmen, aber schmierig bleiben, werden schmierig bleibende Öle genannt, zu welchen Ölen das Baumöl, Mandelöl, Behenöl ꝛc. gehören; diejenigen dagegen, welche, der Luft — vorzüglich in dünnen Lagen — ausgesetzt, sich bald in eine zähe, elastische, harzartige, jedoch nicht spröde Masse verwandeln, werden mit dem Namen austrocknende Öle bezeichnet, zu welchen das Leinöl, Mohnöl, Nußöl ꝛc. zu zählen sind, die ihre vorzüglichste Anwendung in der Malerei finden.

Die frischen Öle absorbiren, der Luft ausgesetzt, anfangs nur eine geringe Menge Sauerstoffgas; allein dieser geringe Antheil Sauerstoff scheint doch hinzureichen, dieselben in einen Zustand zu versetzen, wo sie fähig werden, schnell eine weit größere Menge Sauerstoff aufzunehmen, wobei sich dann kohlensaures Gas und etwas Wasserstoffgas entwickelt. Die austrocknenden Öle nehmen bei weitem mehr und viel schneller Sauerstoff auf, als die schmierig bleibenden; sie erreichen die Grenze der Absorption viel schneller, als die letzteren. Außer der Kohlensäure und dem Wasserstoffgase bildet sich bei dieser Absorption des Sauerstoffs auch Wasser; denn beim Abdampfen der so oxydirten Öle scheidet sich eine saure wässerige Flüssigkeit aus. Bei der Absorption des Sauerstoffs wird Wärme frei, und da diese Absorption nach einiger Zeit schnell zunimmt, so ist auch die Menge der frei werdenden Wärme sehr groß, besonders dann, wenn das Öl über eine sehr große Fläche ausgebreitet ist, also der atmosphärischen Luft viele Berührungspuncte darbietet. Dadurch werden die freiwilligen Entzündungen erklärt, welche man öfters beobachtet hat, wenn Hanf, Segeltuch, Wolle, Kienruß mit Öl befeuchtet, locker zusammengepackt und einem schwachen Luftzuge ausgesetzt wurden. Da überdem diese mit fettem Öl durchtränkten Stoffe brennbares Gas entwickeln, so ist es sehr gefährlich, einen brennenden Körper in ihre Nähe zu bringen.

Die fetten Öle erhalten mit der Zeit einen üblen Geruch und scharfen beißenden Geschmack oder werden ranzig. Dieß erfolgt um so eher, je heißer sie ausgepreßt, und je weniger sie vor dem Zutritt der Luft geschützt werden. Das Ranzigwerden erfolgt unter Verschlucken von Sauerstoff, vorzüglich schnell bei Einwirkung des Sonnenlichts. Die schmierig bleibenden Öle sind weit geneigter zum Ranzigwerden, als die austrocknenden; bei beiden wird dasselbe durch Gegenwart von fremden Stoffen, wie Schleim, Eiweiß ꝛc. sehr befördert. Die ranzig gewordenen Öle haben eine dunklere Farbe und saure Reaktion erhalten, es setzt sich auch wohl eine klebrige zähe Materie aus ihnen ab, welche bei gelinder Wärme schwarz wird, an der Luft mit Glanz trocknet, und in dem Öle sich nur schwer auflöst. Selbst in den

Digitized by Google

Samen und Früchten wird das Öl durch das Altern ranzig, und dieselben sind dann ungenießbar. Die ölreichen Samen lassen sich jedoch länger, ohne ranzig zu werden, aufbewahren, wenn man sie vorher röstet. Da das Ranzigwerden der Öle auf der Bildung einer oder mehrerer Säuren beruht, so läßt sich durch Behandlung der ranzigen Öle mit Magnesia dieselbe entfernen. Horst (B. Repert. 15. S. 472) mengte ranzige Mandeln sogleich beim Zerreiben mit gebrannter Magnesia und erhielt nachher durchs Auspressen ein sehr mildes Öl. Das Ranzigwerden der fetten Öle soll verhütet werden, wenn man sie zur Abhaltung der Luft 2 Zoll hoch mit Alkohol übergießt und die Flasche verstopft. Einige fette Öle lösen sich in 30 bis 40 Th. kaltem absolutem Alkohol auf; die meisten sind aber darin nur wenig löslich, leichter werden sie vom heißen Alkohol aufgelöst. In Wasser ist aber kein fettes Öl auflöslich. In Äther und den Naphthen sind sie ohne Trübung löslich und unterscheiden sich dadurch von den Thierfetten, welche mit Ausnahme des Wallraths sich sämmtlich in Äther mit bleibender milchartiger Trübung auflösen. Mit den ätherischen Ölen, so wie unter sich, verbinden sich die fetten Öle leicht; einige derselben äußern, wenn sie mit anderen vermischt werden, eine chemische Wirkung auf einander; die Mischung wird warm, dann heiß und fängt zuletzt Feuer; vermischt man 2 Pfund von einem schmierigen Öl mit 1 Pfund Leinöl oder Hanföl in einem irdenen Topfe und umhüllt denselben mit Flanell, so wird nach einigen Stunden die Mischung warm werden, und die Hitze bis zur Entzündung steigen. Die fetten Öle verbinden sich theils schon in gewöhnlicher Temperatur, theils mit Hülfe der Wärme mit den Thierfetten, Harzen, Wachs, natürlichen Balsamen, harzigen Farbstoff, so wie auch unvollkommen mit Gummiharzen ꝛc., wodurch die verschiedenen Wachspflaster, Cerate und Salben entstehen. Sie lösen Kampher, vorzüglich in der Wärme, leicht auf, verbinden sich mit mehreren Salzen, z. B. kohlensaurem Kali, kohlensaurem Natrum, Kochsalz (von welchem letzterem sie aber nur wenig auflösen) und nehmen selbst basische Kupfersalze, z. B. Grünspan so wie Kupferoxyd auf. Mehrere vegetabilische Salzbasen, wie Morphin, Chinin, Cinchonin, Strychnin und Brucin, dann mehrere einfache Stoffe, wie Schwefel, Selen, Phosphor sind ebenfalls in den fetten Ölen löslich. Die Auflösung des Schwefels in Leinöl ist unter dem Namen Schwefelbalsam officinell. Phosphor löst sich nur in geringer Menge in den Ölen auf; die in der Wärme bereitete Auflösung setzt beim Erkalten einen Theil Phosphor in Krystallen ab; sie riecht nach Phosphor und leuchtet im Dunkeln. Nach einiger Zeit ist der Phosphor darin in phosphorige Säure verwandelt, die dann allmählig in Phosphorsäure übergeht. Jod und Chlor gehen mit den Oelen eine Verbindung ein; beide verwandeln sich aber nach und nach in Wasserstoffsäuren, die nachher als Säuren auf das Oel wirken, wodurch es sich der Consistenz des Wassers nähert. Zu Gasen verhalten sich die fetten Oele, wie die Flüssigkeiten im Allgemeinen. Die Gase werden in ihre Poren aufgenommen und wieder von Wärme oder unter der Luftpumpe ausgetrieben; wegen ihrer Consistenz nehmen sie dieselben aber nur schwierig

Digitized by Google

auf und lassen sie eben so schwierig wieder fahren. Salpetergas verschlucken sie in reichlicher Menge, werden davon dicker und nehmen an specifischem Gewicht zu.

Die in der Natur vorkommenden fetten Oele und Fette hielt man früher für nähere Bestandtheile der organischen Körper, die als Arten einer Gattung erscheinen. Chevreul und Braconnot haben jedoch gezeigt, daß sie in der Regel Gemische von 2 Oelen sind, von denen das eine, welches leichter schmelzbar ist, den Namen Elain (Olein, flüssiges Oel), das andere, welches schwerer schmelzbar ist und eine talgähnliche Beschaffenheit zeigt, den Namen Stearin erhalten hat. Aus diesen beiden Fettstoffen finden sich in manchen Oelen und Fettarten auch noch andere eigenthümliche Stoffe, die wir bei Betrachtung der einzelnen Fettstoffe werden kennen lernen.

Das flüssige Oel, (Elain, Olein) erhält man aus fetten Oelen, indem man sie in der Kälte erstarren läßt, das Flüssige durch Abgießen und Pressen von Talgstoff trennt und dasselbe Verfahren so lange wiederholt, bis das ausgeschiedene Oel bei — 12° nicht mehr erstarrt. Man kann auch das fette Oel mit der Hälfte von Ätznatronlauge, die zur Verseifung desselben erforderlich ist, gelinde erhitzen und öfters schütteln, so daß sich nur der Talgstoff (auf welchen das Alkali früher zersetzend, als auf das Elain einwirkt) verseift und das flüssige Oel unverändert zurückbleibt, welches dann von der Seife mittelst Durchgießens durch Leinwand getrennt werden kann. Aus festen Fetten läßt sich das Elain durch gelindes Erwärmen und Pressen zwischen Fließpapier scheiden, indem es sich in das Papier einzieht, aus welchem es sich durch Aufweichen in Wasser und Auspressen oder durch Kochen mit Wasser, dann Trennen des noch dabei befindlichen festen Oels (Stearin) durch Erkalten gewinnen läßt. Löst man das Fett in heißem absoluten Alkohol auf, so krystallisirt beim Erkalten Stearin, und wird dann die rückständige Lösung verdampft, das Fett wieder in heißem Alkohol gelöst und, wie vorher, verfahren, so bleibt zuletzt das Elain möglichst rein zurück.

Das Elain ist geruchlos, von mildem Geschmack, gewöhnlich farblos, doch öfters auch gelb oder grün gefärbt, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und meistens erst bei — 12 bis 14° zu einer butterartigen Masse erstarrend. Der Erstarrungspunkt des Elains, so wie sein sp. Gew., ist indessen bei dem aus verschiedenen Oelen oder Fetten dargestellten verschieden, und manches, z. B. das Elain des Mandelöls, scheint in der größten Kälte flüssig zu bleiben. An der Luft wird es leicht ranzig; mit den Alkalien bildet es weiche Seifen. Es macht in den fetten Oelen den Hauptbestandtheil aus, ist aber verschieden modifizirt, so daß so viele Arten anzunehmen sind, als es verschiedene Oele und Fette gibt.

Das Stearin, Talgstoff, der reine Talg macht (mit wenig Olein) den Hauptbestandtheil der Thierfette und festen Pflanzenöle aus, ist aber in den flüssigen Oelen nur in geringer Menge enthalten. Es wird aus den fetten Oelen und Fetten nach Abscheidung des Olein gewonnen und scheidet sich aus, wenn eine Auflösung des Ochsentalgs, Schweinenschmalzes

Digitized by Google

oder eines andern festen Fettes in kochendem Alkohol erkaltet; durch mehrmaliges Umkrystallisiren kann es gereinigt werden. Nach Braconnot erhält man das Stearin vorzüglich rein, wenn man den Talg mit ½ Terpentinöl zusammenschmilzt und dann in mit Filz bekleideten Gefäßen, welche in Wand und Boden zahlreiche Löcher haben, durch sehr langsamen, jedoch bis zu einem hohen Grade gesteigerten, Druck auspreßt. Das Schmelzen mit neuem Terpentinöl und Auspressen muß aber mehrmals wiederholt, und zuletzt das zurückbleibende Stearin durch lange fortgesetztes Kochen mit Wasser von anhängendem Terpentinöl befreit werden. Die Reinigung von den letzten Antheilen fremdartiger fetter Materien und interponirten Terpentinöls geschieht noch leichter durch Auflösen der Stearine in kochendem Äther und Herauskrystallisiren, wo jene Beimengungen gelöst bleiben. Lecanu (Ann. d. Ch. et de Phys. S. 192) bringt in eine im Marienbade stehende, weitmündige Flasche 100 Grmm. Schöpstalg, zieht dieselbe nach Schmelzen des Talgs vom Feuer zurück und gießt auf den darin enthaltenen flüssigen Talg portionenweise, jedesmal unter Umschütteln und sofortiger Verstopfung der Flasche, ungefähr das gleiche Gewicht Äther, bringt nach dem Erkalten das Gemisch aus der Flasche heraus und preßt es erst stark in einer Leinwand zwischen den Fingern, dann mit der Presse aus, nachdem es für letzten Fall in dünnen Schichten zwischen Blättern ungeleimten Papiers ausgebreitet worden ist. Das Stearin wird als eine feste, weiße, geruch- und geschmacklose Materie übrig bleiben, die man nur noch in kochendem Äther aufzulösen und zu krystallisiren hat, bis ihr Schmelzpunkt constant bleibt.

Das Stearin ist aus allen Oelen und Fetten von weißer Farbe und das nach letzter Methode bereitete stellt sich nach Trennung von Äther und Auspressen in Gestalt kleiner, perlmutterartig wie Cetin oder Stearinsäure glänzender Blättchen dar; geschmolzen aber als eine Masse ohne krystallinische Textur, halb durchsichtig wie Wachs, aber ohne Vergleich spröder und leicht pulverisirbar. Das Stearin ist geruchlos oder fast geruchlos, geschmacklos oder fast geschmacklos, ohne Wirkung auf Lakmus und die Electrizität noch weniger leitend, als Olein. Beim Erhitzen kommt es ins Sieden und liefert, ohne sich merklich zu färben, ein festes Produkt, dem ähnlich, welches schon früher von Bussy und Lecanu durch Destillation von Fett und Talg erhalten wurde; jedoch fester, aus welchem sich Stearinsäure gewinnen läßt. An der Luft soll sich das Stearin gar nicht verändern. Es gibt besonders schön durchscheinende und hell brennende Kerzen. Alkohol von 36° B. so wie Alkohol von 97° Aräom. Gr. lösen nur in der Hitze etwas Merkliches davon auf und setzen es beim Erkalten fast ganz in Form weißer schneeiger Flocken wieder ab. Kochender Äther löst es reichlich auf, setzt aber bei Abkühlung bis auf 15° C. Alles bis auf $\frac{1}{10}$ seines Gewichts wieder ab. Concentrirte Ätzlauge löst es in der Hitze auf unter Bildung einer harten Seife, welche sowohl in Alkohol, als in Wasser auflöslich ist. Das Stearin zeigt übrigens, aus verschiedenen Fetten und Ölen dargestellt, auch ver-

Digitized by Google

schiedene Eigenschaften, die sich vorzüglich auf die verschiedene Schmelzbarkeit, ungleiche Löslichkeit in Alkohol ꝛc. beziehen.

Die meisten thierischen Fette, z. B. Schöpstalg, Schweinefett, enthalten neben Stearin noch eine andere fettartige Substanz, welche sich durch viel größere Löslichkeit in Äther davon unterscheidet und die Lecanu mit dem Namen Margarin bezeichnet hat. Zur Darstellung desselben überläßt man die ätherischen Flüssigkeiten, welche von Behandlung des Talgs bei Bereitung des Stearins zurückgeblieben sind, der freiwilligen Verdampfung, sammelt, wenn sich ein Theil der festen Materie daraus abgesetzt hat, diese auf einer Leinwand, preßt sie stark aus, und setzt sie endlich der anhaltenden Hitze eines Marienbades aus, oder, man verdampft die ätherischen Flüssigkeiten vollständig, sammelt den Rückstand, preßt ihn zwischen Blättern Papier aus, welche man mehrmals erneuert, und behandelt sie nun entweder mit Alkohol, wie zur Darstellung des Stearins, oder schmilzt sie, preßt sie mit Terpentinöl vermengt aus, löst sie wieder in kaltem Äther auf und scheidet sie durch partielle Abdampfung desselben ab. Das so erhaltene Margarin schmilzt bei 47° C., verhält sich gegen heißen und kalten Alkohol ziemlich wie das Stearin, löst sich aber viel reichlicher in Äther. Bei 10 Theilen Äther gegen 2 Th. Margarin war die Lösung vollständig bei 16° und trübte sich erst bei 12° R. Durch Ätzkali wird es in Glycerin und Margarinsäure verwandelt. Die vegetabilischen Fette enthalten aber neben der flüssigen Substanz nur eine feste talgähnliche, die Lecanu ebenfalls mit dem Namen Margarin zu bezeichnen geneigt ist. Doch unterscheidet sich dieselbe von dem Margarin des Thierreichs durch andern Schmelzpunkt, (sie schmilzt bei 28 C.) so wie dadurch, daß sie eine fettige Säure von anderm Schmelzgrade liefert; kommt aber mit jenem darin überein, daß sie ebenfalls fast in allen Verhältnissen in kaltem Äther auflöslich ist. Der Unterschied der fetten Öle und Fette von einander ist übrigens keineswegs in einer ungleichen proportionirten Vermischung von Stearin und Olein zu setzen, sondern vielmehr in die Verschiedenheit dieser näheren Bestandtheile selbst. Manches in einem bei gewöhnlicher Temperatur festen fetten Öle enthaltene Olein, könnte bei einem leichter schmelzbaren Öle für Stearin gelten.

Die fetten Öle und Fette zerfallen, mit Ausnahme einiger weniger Fette, durch Einwirkung starker Salzbasen (durch Ätzammoniak jedoch erst nach längerer Zeit) unter Zutritt von Wasser in verschiedene fette Säuren und einen neutralen Körper, wovon sich die ersteren mit der Base zu einer Seife (s. Sapo) verbinden, der letztere, der im Allgemeinen Glycerin (bei Wallrath Äthal) ist, sich ausscheidet und im Wasser aufgelöst bleibt. Diese auf solche Art sich zersetzende fette Substanzen bezeichnet man mit dem Namen: Verseifbare Stoffe. Die bei der Verseifung erhaltenen Produkte betragen nach völligem Austrocknen einige Procente mehr, als das Fett, aus welchem sie entstanden sind. Es ist daher anzunehmen, daß bei der Verseifung etwas Wasser, entweder als Ganzes, oder seinen Bestandtheilen nach, zu den Bestandtheilen des Fetts tritt, um zur Bildung der Verseifungspro-

Digitized by Google

dukte beizutragen. Nach der Fähigkeit der verschiedenen fetten Öle und Fette in die vorgenannten Bestandtheile zu zerfallen, lassen sich über ihre Zusammensetzung zwei verschiedene Ansichten aufstellen: Entweder sind 1.) die fetten Substanzen (Olein, Stearin, Margarin) unmittelbare Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, welche Elemente veranlaßt werden durch die Einwirkung der mit so großer Affinität gegen Säuren begabten Alkalien, durch prädisponirende Verwandtschaft und unter Aufnahme von noch mehr Sauerstoff und Wasser einerseits sich in einem solchen Verhältniß zu vereinigen, daß Säuren entstehen, während anderseits gewisse Mengen der 3 Elemente in einem Verhältniß übrig bleiben, in welchem sie entweder Glycerin oder Äthal erzeugen. Oder 2.) die verseifbaren Fette enthalten bereits gebildete Säuren und Glycerin oder Äthal weniger einer gewissen Menge von Wasserstoff und Sauerstoff. Und eben so kann man die fetten Stoffe betrachten, als Verbindungen von einer oder mehreren wasserfreien Säuren mit wasserfreiem Glycerin oder Äthal, so daß bei der Verseifung sowohl Säure als Glycerin oder Äthal noch Wasser aufnehmen und damit eine Gewichtszunahme erhalten. Das Olein ist dann als ölsaures Glycerin, das Stearin als stearinsaures Glycerin und das Margarin als margarinsaures Glycerin anzusehen. Daß mehrere der Öl- und Fettarten bei der Verseifung mehrere Säuren zugleich geben, rührt daher, weil sie Gemenge von mehreren Fettarten sind, denn das reine Fett (Olein, Stearin) wird bei der Verseifung neben Glycerin nur eine Säure geben, nehmlich Olein nur reine Oelsäure, Stearin nur reine Talgsäure. Nach Pelouze ist das Stearin eine Verbindung von 1 At. wasserfreiem Glycerin mit 2 At. Talgsäure; er betrachtet es als eine zusammengesetzte Säure der Weinschwefelsäure analog und bezeichnet es mit dem Namen Glycerintalgsäure.

Das Glycerin, Scheel'sche Süß beobachtete Scheele zuerst bei der Bleipflasterbereitung aus Bleiglätte und einem fetten Oele. Es wird erhalten, wenn man gleiche Theile gepulverte Silberglätte und Olivenöl mit genugsamem Wasser, unter beständigem Umrühren mit einem Spatel und Ersetzung des verdampfenden Wassers durch heißes, so lange kocht, bis sich das Bleioxyd aufgelöst und die Masse Pflasterconsistenz angenommen hat. Durch Aufgießen einer neuen Quantität Wasser und Entfernung des Gefäßes vom Feuer, wird das gebildete Glycerin der Masse entzogen; man gießt die Auflösung ab und bringt sie nach vorherigem Filtriren und Befreiung von etwa aufgelöstem Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff durch Verdunsten zur Syrupsconsistenz. Um jedoch das Glycerin möglichst zu entwässern, stellt man die so weit verdunstete Auflösung desselben längere Zeit mit einer Schale Vitriolöl in den leeren Raum bei einer Temperatur von 20 bis 25° C. Das Glycerin kann auch dargestellt werden, wenn man eine Seifenlösung durch eine Säure zersetzt, die wässerige Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Fettsäuren abgießt, zur Trockniß verdampft und den Rückstand mit Alkohol behandelt, der das Glycerin auflöst und es beim Verdunsten ebenfalls in Gestalt einer syrupähnlichen Flüssigkeit zurückläßt. So dargestellt ist das Gly-

Digitized by Google

cerin eine durchsichtige farb- und geruchlose, sehr süß schmeckende Flüssigkeit von syrupartiger Consistenz, 1,27 spec. Gew. In einer Retorte der Destillation unterworfen, verflüchtigt sie sich zum Theil, welche wie ein dicker Syrup übergeht, und zersetzt sich zum Theil, wobei sie Wasser liefert und erst beim Glühen eine stark riechende und schmeckende saure Flüssigkeit und schwarzes Oel gibt. Wird es an der Luft stark erhitzt, so läßt sich der davon aufsteigende Dampf mit einer Lichtflamme entzünden und verbrennt mit blauer Flamme. Aus der Luft zieht es Feuchtigkeit an, läßt sich aber nicht krystallisiren und ist der geistigen Gährung nicht fähig. Durch wiederholtes Abziehen von Salpetersäure über das Glycerin geht letzteres in Sauerkleesäure über. Es löst Pflanzensäure, mehrere Salze und Bleioxyd auf; die Auflösung des chromsauren Kali ist gelb, nimmt aber bei starker Erhitzung eine grüne Farbe an. Jod löst sich darin ohne Veränderung zu erleiden auf; Brom zersetzt das Glycerin, es in eine eigne Säure umwandelnd, und Chlor verbindet sich ebenfalls damit. Bei Behandlung mit Salzsäure und Braunstein wird es in Ameisensäure zersetzt und beim Vermischen mit einer Auflösung des Kali in Alkohol entsteht kein Niederschlag. Gegen das essigsaure Kupfer verhält sich das Glycerin ganz anders als Zucker und nur nach längerem Kochen scheidet sich unter Entwicklung eines Essiggeruchs eine geringe Menge Kupferoxyd aus. Das Glycerin besteht im wasserfreien Zustande, wie es in seinen Verbindungen enthalten ist, aus 6 At. Kohlenstoff, 14 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff. Im freien Zustande läßt es sich nur, mit 1 At. Wasser verbunden, als Hydrat darstellen. Nach Pelouze verbindet sich die Schwefelsäure unter Wärme-Entwicklung direct mit der Hälfte ihres Gewichts Glycerin. Verdünnt man das erkaltete Gemenge mit Wasser und sättigt die Verbindung mit Kalk, so erhält man ein Kalksalz, welches Schwefelsäure nebst Glycerin (Glycerinschwefelsäure) enthält. Dieses Salz ist auflöslich und krystallisirbar. Reagentien zeigen darin keine Schwefelsäure an. Scheidet man mittelst Sauerkleesäure den Kalk daraus ab, so erhält man die Glycerinschwefelsäure als eine ungefärbte, sehr saure Flüssigkeit, welche im Stande ist, die kohlensauren Alkalien zu zersetzen. Sie hat aber so wenig Beständigkeit, daß sie sich im luftverdünnten Raume, selbst mehrere Grade unter 0, in Schwefelsäure und Glycerin zersetzt. Der glycerinschwefelsaure Kalk, bei 110° getrocknet, besteht aus 2 At. Schwefelsäure, 1 At. Kalk und 1 At. wasserfreiem Oelsüß. Das Glycerin muß also sein Atom Hydratwasser verlieren, um sich in Glycerinschwefelsäure zu verwandeln, gleich dem Alkohol, welcher bei Bildung der Schwefelweinsäure ebenfalls 1 At. Wasser verliert und dafür 2 At. Schwefelsäure aufnimmt. Der glycerinschwefelsaure Baryt, mit einem Überschuß von Baryt erhitzt, zersetzt sich selbst noch unter 108 in Schwerspath, der niederfällt, während das Glycerin 1 At. Wasser aufnehmend in der Flüssigkeit frei zurückbleibt.

Die fetten Oele und Fette sind nicht flüchtig. Beide können eine ziemlich hohe Temperatur ertragen, ehe sie sich zu zersetzen anfangen, was mit

Digitized by Google

Aufwallen geschieht, welches aber kein wirkliches Sieden des Oels als solches zu nennen ist, indem sich dabei nicht, wie etwa beim Sieden des Wassers, das Oel oder Fett unverändert verflüchtigt, sondern es erfolgt vielmehr bei diesem Hitzgrade eine Zersetzung der fetten Substanz, und die flüchtigen Zersetzungsproducte, welche in Blasenform (Gas) entweichen, bedingen das Aufwallen. Diese Zersetzung beginnt zwischen + 240 und 256° R. und erfordert nachher eine immer höhere Temperatur. Wird fettes Oel für sich bis zum Kochen erhitzt, so schäumt es sehr, wird dick und steigt gern über, wenn es nicht in einem sehr geräumigen Gefäß befindlich ist. Bei der Destillation fetter Oele sind die erhaltenen Produkte verschieden, je nach dem Grade der angewandten Hitze und dem Zeitpunkt der Destillation. Im Allgemeinen erhält man gasförmige, flüssige und feste Produkte. Zu den gasförmigen Produkten gehört: Oelbildendes Gas, Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxydgas, kohlensaures Gas (bei Fischölen auch Wasserstoffgas und Stickgas), zu den flüssigen und festen: Wasser, brenzliches Oel, Essigsäure und verschiedene fette Säuren, nehmlich Margarinsäure, Oelsäure, Talgsäure und flüchtige Säuren, endlich eine besondere flüchtige riechende Materie. Bussy und Lecanu destillirten verschiedene fette Stoffe, als Talg, Olivenöl, Mohnöl, Leinöl ꝛc. immer bei einer Temperatur, welche dieselben in gelindem Kochen erhielt. Die Destillation kann in 3 verschiedene Epochen unterschieden werden, die sich durch die verschiedene Beschaffenheit der Producte, welche in ihnen übergehen, charakterisiren. In der ersten, welche von dem Augenblick an, wo das Sieden eintritt, beginnt, ist das übergehende Destillationsprodukt bei gewöhnlicher Temperatur fest und bei + 16 weich. Es hat einen starken Geruch, röthet Lakmus bedeutend, löst sich in Alkohol vollkommen auf und besteht der Hauptmasse nach aus Margarinsäure, Oelsäure, Benzoesäure und etwas Essigsäure. Beim Auflösen in Ätzlauge bleibt ein brenzliches gelbes Oel zurück, das bei der Destillation in ein flüchtigeres, farbloses und in ein wenig flüchtiges gefärbtes zerfällt. In der 2ten Epoche der Destillation erscheint kein festes Produkt mehr, sondern es geht jetzt ein brenzliches Oel über, welches mit dem weniger flüchtigen Oel in der vorhergehenden Epoche übereinzukommen scheint, nichts von dem übelriechenden Stoffe enthält, grünlich ist und sich durch Zutritt der Luft sehr schnell verändert, indem es braun und undurchsichtig wird. Es ist mit etwas Essigsäure verunreinigt, die sich durch Waschen mit Wasser entfernen läßt. Es verbreitet einen schwach empyreumatischen Geruch, der nichts vom Geruch des Dippel'schen Oels hat; brennt, bei Luftzutritt erhitzt, mit klarer Flamme, verflüchtigt sich, in einem verschlossenen Gefäße erhitzt, bei einer nicht sehr hohen Temperatur ohne Rückstand, löst sich selbst in der Hitze nur wenig in Alkohol und scheint durch concentrirte Ätzlauge nicht verändert zu werden. Es verhält sich bei 0° flüssig. Zuletzt, wenn sich nichts mehr von diesem Oel bildet, tritt die dritte Epoche ein, wo das Produkt derselben nur wenig beträgt. In diesem Zeitraum, wo die Retorte am Boden zu glühen anfängt, erfüllt sie sich mit einem gelben Gas, welches sich im Retortenhalse zu einer gelben, durch-

Digitized by Google

sichtigen, dem Realgar nicht unähnlichen Materie condensirt. Diese Sub, stanz besitzt weder Geruch, noch Geschmack, hat einen wachsartigen Bruch, schmilzt bei der Temperatur des kochenden Wassers, wird von Alkohol nur in der Hitze aufgelöst, aus welchem es sich beim Erkalten fast ganz wieder niederschlägt, und ist auch im kalten Äther löslich. Während des Destillationsprocesses bilden sich auch die vorher erwähnten Gase, am reichlichsten in der ersten Destillationsperiode. In der Retorte bleibt ein Antheil Kohle zurück. Die Verhältnisse der Produkte der Destillation der fetten Stoffe theils unter sich, theils ihrer Beschaffenheit gegen einander variiren zwar ausnehmend nach Beschaffenheit des destillirten fettigen Körpers; jedoch ist die Beschaffenheit ihrer Bestandtheile selbst immer die nehmliche, und ihre Entstehung von ähnlichen Erscheinungen begleitet. Manche Fette liefern jedoch bei der Destillation noch besondere flüchtige Säuren, die ihre Entstehung besonderen fetten Stoffen zu danken haben. Wird die Destillation eines fetten Körpers zu Anfang der 2ten Periode unterbrochen, wo mit Aufhören des heftigen Geruchs die reichliche Entwicklung des empyreumatischen Oels beginnt, so zeigt sich der Rückstand, ganz verschieden von dem übergegangenen Antheil, nur noch als eine homogene, halb feste, braune Masse ohne merkliche Spuren fettiger Säuren und ohne kohlige Materie in Suspension zu enthalten, welche sich erst ganz zu Ende des Versuchs abzusetzen anfängt. Dubuy stellte die Destillation des Olivenöls bei einer Temperatur an, die zwar dem Siedpunkte des Oels nahe war, ihn jedoch nicht erreichte, und unterhielt dieselbe so lange, als noch etwas überdestillirte. Es zeigten sich bald Dämpfe im Bauch und Halse der Retorte, die in der Vorlage erstarrten, und die durch neue ersetzt wurden, ungeachtet kein Aufwallen des Oels statt fand. Das Produkt war ein Gemenge von Oel- und Margarinsäure und enthielt zugleich einen die Nase und Augen heftig reizenden Stoff. Außer diesen beiden Säuren hatten sich noch zwei andere flüchtige Säuren gebildet. Wenn sich nichts weiter aus dem Oel verflüchtigt, und man jetzt die Temperatur des Rückstandes bis zum Aufwallen bringt, so geht nur ein tropfbar bleibendes Produkt über. Die Destillation ohne Sieden ist sehr langwierig, hört aber bei einem gewissen Punkte auf und kann dann erst beim Erhitzen bis zum Sieden des Oels weiter fortgesetzt werden. Vermischt man Oel mit Sand, oder läßt man frischgeglühte kleine Ziegelstücke Oel einsaugen und legt sie nun in einen Destillationsapparat, so entsteht eine Menge brenzliches Oel, welches unter dem Namen Ziegelsteinöl (s. Oleum Philosophorum) officinell ist. Reichenbach (Schweigg.-Seidels n. Jahrb. 1832. 6. S. 319) fand, daß die Produkte der Destillation fettiger Substanzen im Wesentlichen keine anderen, als die aller trocknen Destillation organischer Körper überhaupt sind, daß sie vorwaltend aus Eupion, Paraffin, Kreosot (s. brenzliches Öl) ꝛc. bestehen, was man alles zusammen füglich Oeltheer nennen kann, und daß der geringe Unterschied von anderen Theeren größtentheils darin besteht, daß ein Theil Oel unverkohlt mit übergeführt wird, ein anderer Theil aber zerlegt mit übergeht, namentlich viel Oelsäure und Margarinsäure, und endlich, daß

Digitized by Google

auch in geringer Menge einige eigenthümliche Stoffe auftreten, wie dieß überhaupt bei jedem besonderen Stoffe in abgeänderter Weise der Fall ist.

Die Destillationsprodukte der fettartigen Substanzen fallen jedoch anders aus, wenn die Destillation mit Zusatz eines Alkali oder einer alkalischen Erde vorgenommen wird. Destillirt man z. B. Talg mit seiner halben Gewichtsmenge gebrannter Kalkerde, so werden die theilweise aufgefangenen Destillationsprodukte an Consistenz und Farbe verschieden seyn. Vereinigt man die ersten derselben, welche fest oder weich sind, und preßt sie zwischen mehreren Lagen Druckpapier aus, so wird von diesem eine ölartige, empyreumatische, gelbe Substanz eingesogen, und der Rückstand bildet eine feste, glänzende, perlmutterartige, nur wenig lichtgelb gefärbte Masse, die, mittelst kochenden Alkohols, in welchem sie auflöslich ist und beim Erkalten wieder niederfällt, gereinigt, zwar der Margarinsäure äußerlich ähnlich ist, sich aber durch sehr bezeichnende Eigenschaften und namentlich durch den Mangel aller Acidität, so wie aller Verseifungsunfähigkeit von ihr unterscheidet. Ähnliche Erfolge wurden erhalten, als die Margarinsäure selbst mit Kalk oder margarinsaurer Kalk destillirt wurde. Die so erhaltene Substanz, welche Bussy Margaron nennt, nähert sich in mancher Hinsicht dem Paraffin, unterscheidet sich aber wesentlich von demselben durch ihren Schmelzpunkt und durch die zersetzende Einwirkung der Schwefelsäure auf dieselbe. Aus der Stearinsäure läßt sich ebenfalls ein dem Margaron ähnlicher Stoff bei gleicher Behandlung darstellen, welcher nur weniger schmelzbar und in Alkohol und Äther weniger auflöslich ist; er hat den Namen Stearon erhalten. Die Ölsäure gibt aber, ähnlicher Behandlung unterworfen, ein zu jedem Moment der Operation flüssiges Destillat, das nur Spuren einer fetten Substanz (Oleon) absetzt. Es scheint sich zur Ölsäure zu verhalten, wie obige Substanzen zu ihren Säuren.

Beim langsamen Hindurchleiten der Fette und Öle durch eine mäßig glühende Röhre erhält man Kohlenoxyd-Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas und ölerzeugendes Gas. Dieses Gasgemenge führt den Namen Ölgas und wird zur Gasbeleuchtung angewendet. Bringt man die fetten Stoffe mit einem porösen Körper, der die Verflüchtigung mechanisch aufhellt, in Berührung, wo mithin eine längere Einwirkung der Hitze statt finden kan, so wird die Zersetzung vollständiger. Wenn man daher Ziegel- oder Tiegelstücke in einem gußeisernen Cylinder schwach rothglühend macht und auf diese das Öl in Tropfen oder in dünnem Strome fallen läßt, so zersetzt sich in diesem Fall, wofern nur die Hitze bis zum Rothglühen des Rohrs gesteigert ist, das Öl gänzlich in Gasarten. Diese Gasarten müssen, um sie zur Beleuchtung geschickt zu machen, durch Wasser, Kalkwasser oder schwache alkalische Laugen, von welchen die Kohlensäure absorbirt wird, geleitet, unter einem Gasometer gesammelt, und aus diesem entweder in Röhren in die zu beleuchtenden Räume geführt, oder in Windbüchsenflaschen ähnlichen Lampen zusammengepreßt werden. Das Verhältniß der einzelnen gasförmigen Bestandtheile des Ölgases ist verschieden, je nach dem Grade der zur Zersetzung an-

Digitized by Google

gewandten Hitze, welche jedoch, wenn vollständige Zersetzung erfolgen soll, nicht unter der Glühhitze seyn darf. Bei je geringerer Hitze die Zersetzung erfolgte, um desto schwerer ist es und desto größer das Verhältniß darin enthaltenen Kohlenwasserstoffgases und ölbildenden Gases, und um so tauglicher mithin das Gasgemeng zum Brennen; dagegen das Verhältniß des Wasserstoffgases, Kohlenoxydgases und des kohlensauren Gases mit der Temperatur zunimmt. Die Fette und fetten Oele sind nur in so fern entzündlich, als sie in hoher Temperatur entzündliche Gasgemenge liefern, nicht aber an sich in ihrem tropfbaren oder festen Zustande. Ein so weit erhitztes Oel, welches schon brennbare Produkte liefert, brennt nach dem Entzünden ohne Docht auf seiner ganzen Oberfläche wie Alkohol, vermöge der sich fort entwickelnden Gasarten und Dämpfe, und der Rückstand wird dadurch immer dicker, klebriger, zäher; auf diese Weise bereitet man aus Leinöl, welches man bis zu dem Zeitpunkt fortbrennen läßt, wo es eine dicke Beschaffenheit angenommen hat, den Vogel- oder Muckenleim. Man bemerkt auch, daß die nicht nur bei Erhitzung bis zum Aufwallen, sondern auch noch bei beträchtlich tieferer Temperatur erhitzten fetten Oele und Fette im Dunkeln auf ihrer Oberfläche leuchten. Wenn das Oel in den Lampen vermittelst eines Dochtes brennt, so saugt der Docht Oel ein, welches in demselben kocht; das dabei sich bildende brenzliche Oel und die brennbaren Gase brennen und bilden die Flamme. Die festen weniger Sauerstoff haltenden Fette brennen meistens heller als die flüssigen. Ein dünner breiter oder hohler Docht bietet dem Luftzutritt mehr Fläche dar, als ein dichter Zylinder; daher verbrennt auch das Fett an solchen vollständig ohne Rußbildung (Argand'sche Lampe, Kerzen), während ein Theil des erhitzten Oels in einem gewöhnlichen Docht wegen Mangel an Oel nicht verbrennen kann und Rauch und Ruß bildet. Die mit Schwefelsäure gereinigten Oele brennen mit hellerer Flamme und setzen weit weniger Ruß ab.

Die starken Säuren wirken zersetzend auf die fetten Stoffe ein. Beim langsamen Vermischen der Schwefelsäure mit einem fetten Oel, ohne daß Erwärmung statt findet, entsteht eine braune dickliche Masse, welche nach Fremy ein Gemeng von Schwefelfettsäuren und einer Verbindung von Fett mit Schwefelsäure ist. (s. Sapo acidus.)

Wird die fette Substanz mit Vitriolöl erhitzt, so entsteht unter Entwicklung von schwefligs. und kohlens. Gas eine gerbstoffartige oder harzige oder kohlige, Schwefelsäure enthaltende Substanz. Salpetersäure zersetzt sie verschiedentlich leicht; die concentrirte zum Theil unter Entzündung verdünnte Salpetersäure verwandelt sie beim anhaltenden Kochen in Äpfelsäure, Sauerkleesäure und die gewöhnlichen Produkte von der Einwirkung dieser Säure auf Pflanzenstoffe, je nach der Natur des Fettes und Dauer der Einwirkung. Salzsäure äußert auf die Oele und Fette keine so lebhafte Einwirkung, wie die eben erwähnten Säuren; sie scheint sie bloß auflöslicher zu machen. Mehrere Pflanzensäuren lösen sich in den Oelen auf, ohne sie jedoch zu verändern. Arsenige Säure wird von den Oelen aufgelöst, die davon schwerer, dickflüssiger und von Farbe heller werden.

Digitized by Google

Die Elemente der Oele und Fette sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und ihre Zusammensetzung ist viel weniger variirend, als die vieler anderer zu einem und demselben Genus gehörender Stoffe. Die schwerer schmelzbaren Fettarten enthalten den meisten Kohlenstoff und den wenigsten Sauerstoff, und nach de Saussure sind die fetten Oele um so auflöslicher in Alkohol, je mehr sie Sauerstoff enthalten.

Die Anzahl der fetten Oele und Fette ist nicht zu berechnen; viele derselben werden zu technischem und medizinischem Behufe bereitet und angewendet. Berzelius bringt die fetten Pflanzenöle in 3 Abtheilungen, nehmlich in trocknende, nicht trocknende und in feste.

1.) Austrocknende Oele.

Die austrocknenden Oele zeichnen sich außer den schon oben bei Beschreibung der allgemeinen Eigenschaften der Oele gegebenen Merkmalen von den nicht austrocknenden hauptsächlich aus durch ihr größeres specifisches Gewicht, durch die größere Begierde, mit welcher sie Sauerstoff absorbiren, durch ihre geringere Neigung zum Ranzigwerden, ihre schwierigere Verseifbarkeit, durch die höhere Temperatur, die sie zur Phosphorescenz erfordern, dadurch, daß sie mit Ausnahme des Ricinusöls durch salpetrige Salpetersäure nicht erstarren und durch die stärkere Reaktion, die sie mit concentr. Säuren zeigen. Die austrocknende Eigenschaft dieser Oele wird durch Kochen mit Bleiglätte bedeutend verstärkt, worauf sich die Bereitung des Malerfirnisses gründet. Gewöhnlich kocht man 1 Pfund Oel, gewöhnlich Leinöl, mit ¼ Unze Bleiglätte und eben so viel Bleiweiß bei gelindem Feuer, bis sich kein Schaum mehr erzeugt, worauf man das Oel durch ruhiges Stehenlassen klärt. Ein besseres Verfahren ist dieß, daß man 100 Theile Oel mit 3 Theilen Bleiglätte, eben so viel Bleiweiß, Umbra und gebrannten Gyps bei schwachem Feuer einige Zeit hindurch unter immerwährendem Abschäumen in gleichförmigem gelindem Kochen unterhält, bis wenig Schaum mehr entsteht, und dieser röthlich zu werden anfängt, worauf man den Firniß ruhig stehen läßt und nach dem Klären vom Bodensatz abgießt. Der Gyps (und auch die Umbra) scheint nur in sofern von Nutzen zu seyn, daß er alles Wasser, welches sich etwa noch im Oel befindet, sammt den schleimigen Stoffen absorbirt und dadurch das Austrocknen des Oels befördert. Nach Leuchs (Erdm. Journ. VII. S. 133) kann das Sechstel essigsaure Blei, welches man durch Kochen von etwas Bleizucker mit viel Bleiglätte als ein schwer lösliches, weißes Pulver erhält, mit größerem Nutzen, als Bleiglätte, zur Beförderung der trocknenden Eigenschaften der Oele angewendet werden. Wurde es z. B. mit Mohnöl gekocht, so entstand unter starkem Aufschäumen, selbst bei nur geringer Erwärmung, eine zähe elastische Masse, die bald an der Luft trocknete, während bei Anwendung von gleichviel Bleizucker oder Bleiglätte die Einwirkung unbedeutend war, das Oel flüssig blieb und langsamer trocknete. Leinöl, welches den 4ten Theil seines Gewichts

Digitized by Google

Bleiglättte aufgelöst hat, verdickt sich beim Erkalten, ähnelt im Äußern, in der Elasticität, in der Eigenschaft zu brennen, dem Caoutchouc und bildet einen für Wasser undurchdringlichen Firniß. Auch zur Bereitung des Buchdruckerfirnisses werden die trocknenden Oele, Leinöl und Nußöl angewandt. Zu diesem Zweck wird das Oel bis zur Entzündung der Dämpfe erhitzt, nach einiger Zeit der Brand durch den aufgelegten und mittelst nasser Tücher luftdicht schließenden, Deckel erstickt, das Feuer gemäßigt, nach einiger Abkühlung das Oel mit einem eisernen Löffel umgerührt und mit dem Zusatz von 0,01 trockner Brodrinde und 10 bis 12 Zwiebeln durch 3 Stunden bei gelindem Feuer gekocht. Der hinlänglich gekochte Firniß wird einigemale durch Leinwand geseiht und zum vollständigen Klären der Ruhe überlassen. Er verbessert sich mit dem Älterwerden. Ritter (Gehlens Journ. für Ch. und Ph. 1. B. 1806 S. 471) bewirkte die schnellere Entstehung dieses Firnisses dadurch, daß er zu Oel, welches so weit eingekocht, daß dessen Dämpfe leicht Feuer fingen, und trocken genug war, um hineingehaltene Federkiele nicht bloß brüchig zu machen, sondern schon merklich zu verkohlen, mittelst einer ins Wasser getauchten Bürste, von der er zuerst die größeren Wassertropfen nach dem Boden abgeschleudert hatte, das zwischen den Borsten der Bürste zurückgebliebene Wasser in die Blase schleuderte. Nach jedem Einspritzen entstand ein ziemliches Gezische, Geknatter oder Getöse in der Blase, man unterschied aber deutlich, daß es nur auf der Oberfläche des Oels statt fand. Ein jeder einfallender Wassertropfen, besonders im Fortgange der Operation, bildet eine Art von momentaner Feuerkugel, so daß gleichsam das Wasser im eigentlichsten Sinn brannte. Es wurde auf diese Art fortgefahren, während ein tüchtiges Feuer unter der Blase fortbrannte, wobei öfters das Oel in Flammen (nehmlich das brennende Hydrogen des zersetzt-werdenden Wassers) ausbrach, und nach und nach sowohl die Geschwindigkeit des Einspritzens, als auch die Quantität des Wassers selbst verstärkte. Das Oel wurde allmählig zäher, und als endlich mit dem Zuspritzen des Wassers aufgehört ward, und das Oel über mäßigem Feuer stehen blieb, entstand unversehens ein gewaltiges Geräusch im Innern der Blase, nach dessen Aufhören man das Oel in den schönsten Firniß verwandelt fand. Dabei ist aber wohl zu berücksichtigen, daß das Wasser nur in kleinen Tropfen, und auch diese nur ohne große Heftigkeit dem Oel zugesetzt werden muß; denn kommen größere Massen Wasser mit dem Oel in Berührung, oder werden selbst nur Tropfen desselben mit solcher Heftigkeit ins Oel geschleudert, daß sie zu Boden fallen, so würde das fürchterlichste Unglück entstehen, daher auch sorgfältig vermieden werden muß, daß keine Regentropfen oder von Dächern abtriefendes Wasser ins heiße Oel fallen. Das siedende Oel verhält sich bei diesem Verfahren zu den kleinen Wassertropfen nicht anders, als die glühende Eisenplatte im Leidenfrost'schen Versuche zu ihnen, und das Wasser hat wegen der den Augenblick beginnenden Zersetzung gar nicht Zeit, und der übrigen Umstände wegen, auch gar nicht Gelegenheit, sich einzusenken in das Oel und dort natürlich durch die schnelle Verwandlung desselben

Digitized by Google

in Dampf ein Übel anzurichten, dem zu Folge faſt das ganze Oel ins Feuer laufen würde. Durch Zuſammenreiben des Firniſſes mit andern Pigmenten, z. B. mit Zinnober, Berlinerblau, Operment ꝛc. kann ihm auch noch eine andere Farbe gegeben werden.

Oleum Lini. **Leinöl.** Das auf den Oelmühlen aus den Samen von Linum usitatissimum geſchlagene Oel hat eine durchſichtig gelbbräunliche Farbe, einen ſpecifiken, etwas widrigen Geruch und fetten eckelhaften Geſchmack. Das zum Arzneigebrauch beſtimmte Leinöl muß in den Apotheken ſelbſt dargeſtellt werden, und zwar am beſten durch kaltes Auspreſſen. Es iſt dann von Farbe hellgelb und ſein Geſchmack und Geruch weniger eckelhaft, als bei dem käuflichen. Das Leinöl hat eine dickflüſſige Beſchaffenheit, ein ſpec. G. von **0,93**; es abſorbirt ſchnell Sauerſtoffgas und erſtarrt noch nicht bei — 20°, nimmt aber bei dieſem Kältegrad eine bläſſere Farbe an. Nach Schübler ſoll es jedoch bei — 21° R. zu einer feſten gelben Maſſe erſtarren. **5** Th. kochender und **40** Th. kalter Alkohol, desgleichen **1,6** Äther löſen **1** Th. Leinöl auf. Hat es lange in einer halbgefüllten Flaſche geſtanden, wo es dann dicklich geworden iſt, aber nun weniger leicht trocknet, ſo iſt es bedeutend leichter in Alkohol löslich, als vorher. Es wird ziemlich leicht ranzig, nimmt dann ein trübes Anſehen an und ſchmeckt ſcharf und ſehr widerlich. Das heißgepreßte Oel iſt dem Ranzigwerden vorzüglich unterworfen. Das Leinöl gibt mit Kali eine ſehr weiche Seife und iſt überhaupt nur ſchwierig zu verſeifen. Durch Behandeln mit Magneſia und Thonerde wird es entſäuert, ſo wie auch durch Digeſtion mit Bleioxyd bei gewöhnlicher Temperatur. Die Reinigung deſſelben gelingt am beſten durch Filtration mit friſchgeglühter Thierkohle in der Real'ſchen Preſſe, oder auch dadurch, daß man es mit etwas Sand und Waſſer dem Sonnenlichte unter öfterem Umſchütteln ſo lange ausſetzt, bis es eine helle Farbe angenommen hat. Beim Kochen nimmt es eine zähe, dunkelbraune, dickflüſſige Beſchaffenheit an und iſt dann nach dem Erkalten noch leichter trocknend. Auf dieſer Eigenſchaft beruht die Anwendung deſſelben zur Buchdruckerſchwärze. Läßt man erhitztes Leinöl ſo lange brennen, bis es die Conſiſtenz des venetianiſchen Terpentins angenommen hat, ſo erhält man den künſtlichen Vogelleim. Daß ſich die austrocknenden Oele, wenn ſie über eine große Fläche ausgebreitet ſind, leicht entzünden, iſt ſchon oben erwähnt worden. Plagfelder (B. Repert. 6. S. 97) beobachtete eine dergleichen Verbrennung, als er eine in ein großes Stück Magneſia gemachte tiefe Öffnung mit erwärmtem gekochten Leinöl etwa ¼ Linie dick beſtrichen hatte. Das Leinöl löſt bei + 82 faſt $\frac{1}{18}$ weißen Arſenik auf. Es beſteht aus **76,014** Kohlenſtoff, **11,351** Waſſerſtoff, **12,635** Sauerſtoff. Das nicht mit Sorgfalt bereitete Leinöl enthält ein kratzendes Harz, einen rothgelben Farbſtoff und ein riechendes Princip. Sehr oft iſt das käufliche Leinöl mit Rüböl verſetzt, gewöhnlich dann, wenn es aus Oelmühlen kommt, wo zugleich Rüböl geſchlagen wird. Bei größerer Verunreinigung des Leinöls mit Rüböl iſt es dann zu manchen Bereitungen,

Digitized by Google

z. B. zum Firniß, zum Anstreichen, gar nicht zu brauchen; denn die mit einem solchen Oel bereitete Farbe bildet nach dem Auftragen eine Haut, unter welcher die Farbe lange Zeit nicht trocknet.

Oleum Cannabis. Hanföl, aus dem Samen von Cannabis sativa dargestellt. Frisch bereitet hat dieses Oel eine grünlichgelbe Farbe, die aber an der Luft bald in braungelb übergeht. Es riecht etwas nach Hanf, schmeckt mild mit einem Nachgeschmack nach Hanf, färbt sich im rothen Lichte blutroth und ist in 30 Theilen kaltem, aber in jeder Menge kochendem Alkohol auflöslich. Mit Kali gibt es eine grüngelbe, weiche Seife und wird gewöhnlich nur als Brennöl benutzt; doch wird die aus Hanfsamen bereitete Emulsion als ein kühlendes, linderndes Mittel in gewissen Fällen angewendet. Da aber das Oel in dem Samen leicht ranzig wird, so dürfen die zum Arzneigebrauch bestimmten Samen nicht über ein Jahr alt seyn. Das Hanföl fängt erst bei — 15° R. an sich zu verdicken und erstarrt bei — 22° R. An der Luft absorbirt es fast sein 200faches Vol. Sauerstoffgas, unter starker Entwicklung von kohlensaurem Gas. In verschlossenen Gefäßen wird es dicklich und gibt mit Kali eine weiche Seife.

Oleum Papaveris. Mohnöl. Aus dem schwarzen und weißen Samen von Papaver somniferum. Es ist blaßgelb, dünnflüssig, dem Baumöl in Ansehen und Geschmack gleichkommend, von 0,913 spec. Gew., bei — 14 erstarrend und dann erst nach mehreren Stunden bei — 2°, jedoch nicht ganz flüssig werdend. Es löst sich in 25 Th. kaltem und 6 Th. kochendem Alkohol auf; mit Äther und leichter Salznaphtha ist es in allen Verhältnissen mischbar. Es gibt eine schmutzigweiße und weiche Seife. An der Luft trocknet es minder schnell, als das Leinöl, bleicht sich aber im Sonnenlichte und durch Sauerstoffabsorption im Schatten zu einem wasserhellen Oel. Dem Baumöl darf es jedoch wegen seiner trocknenden Beschaffenheit niemals zu Salben oder Pflaster substituirt werden. Wird es mit metallischem Blei oder Zink in Berührung gestellt, so scheidet sich schon nach einigen Tagen eine weiße, zähe Materie aus, die im Wasser und Alkohol völlig unauflöslich ist und sich am Lichte nur schwach entzündet. Es enthält nichts von den narkotischen Eigenschaften des Mohns und dient daher auch häufig zu Speisen. Kommt das Mohnöl von einer Oelmühle, wo heute Leinöl, morgen Rüböl und dann wieder ein drittes Oel gepreßt wird, so hat es einen fremdartigen unangenehmen Beigeschmack angenommen.

Oleum Ricini. Ricinusöl. Dieses Oel wird aus den Samen verschiedener Ricinusarten bereitet. Im Handel kommt es als amerikanisches, als westindisches und als ostindisches Oel vor, wird jetzt aber auch im südlichen Frankreich häufig bereitet. Frisch ausgepreßt, ist das Oel weißlich, trübe, dickflüssig, fast geruchlos und von einem eigenen süßlichen, hintennach etwas scharfen Geschmack. Das französische ist sehr hell und milde, das westindische oft dunkelgelblich gefärbt und sehr scharf. Nach Jobst (Rep. 47. S. 469) soll das ostindische kalt gepreßte, wasserhelle Oel hintennach einen

Digitized by Google

kaum merklichen brennenden, aber nicht anhaltenden Geschmack besitzen, dagegen das amerikanische keinen Beigeschmack entwickeln. Über die Ursache und den Sitz der manches Oel begleitenden Schärfe sind verschiedene Ansichten aufgestellt worden. Das Wahrscheinlichste ist, daß das Ricinusöl einmal eine natürliche Schärfe besitzt, von einem eignen im Oel enthaltenen Stoff herrührend, da auch das aus den frischen Samen, mit Verwerfung der äußern Schale und der Keime, (welche letztere Deyeux als mit der Schärfe begabt angesehen hat), durch kaltes Auspressen bereitete Oel, obgleich es ganz mild zu seyn scheint, doch trotz seiner großen Reinheit einen leichten Reiz im Gaumen verursacht, der zwar kaum unangenehm zu nennen ist, aber doch mehr oder weniger Zeit erfordert, ehe er verschwindet, und nicht sogleich entsteht, wenn das Oel die Zunge berührt, sondern erst einige Augenblicke nachher. Dieses natürliche scharfe Princip scheint aber in dem Oel nicht immer in gleicher Menge vorhanden zu seyn, und sich vielleicht in den in Frankreich gebauten Ricinussamen in geringerer Menge zu befinden, als in den westindischen Samen. Soubeiran (Trommsdorff n. Jour. 1830. 21. B. S. 82) leitet diese natürliche Schärfe von einem harzigen Stoff her, der aber in dem Oel nur verhältnißmäßig sehr wenig betrage. Dann kann aber auch durch Hitze oder durch das Ranzigwerden eine Schärfe in dem Oel entstehen, da in den Colonien die Samen öfters vor dem Pressen geröstet werden. Ein solches Oel ist gewöhnlich mehr gelblich gefärbt, so lange es warm ist, zwar völlig klar, trübt sich aber beim Erkalten und ist dann auch durch Filtriren nicht zu klären. Um daher die trübende schleimige Substanz zum Gerinnen zu bringen und die wässerigen Theile zu verflüchtigen, wird es nochmals erhitzt, wobei aber das Oel eine eigne Schärfe annimmt. Es soll zuweilen auch durch Auskochen der gerösteten Samen mit der 4—6fachen Gewichtsmenge Wasser gewonnen werden. Die zweckmäßigste Bereitungsart des Ricinusöls bleibt das kalte Auspressen, die nur das Unbequeme hat, daß sie viel Zeit erfordert. Hofmann (B. Rep. 43. B. S. 269) bemerkte, daß bei einem zweiten Pressen der Ricinussamen nicht nur noch einmal so viel Oel, als beim ersten Pressen erhalten wurde, sondern daß es auch viel dünnflüssiger und weniger schleimig war, als die erste Portion. Nach Landerer (B. Rep. B. 45. S. 263) geschieht die Bereitung des Ricinusöls in Griechenland auf folgende Weise: Die an der Sonne sehr stark getrockneten Samen werden, jedes Samenkorn einzeln, mit einem Hammer geklopft, um die äußere Samendecke abspringen zu machen, sodann zwischen einem Tuche herumgeschüttelt, um das weiße Häutchen zu entfernen (welches eine flüchtige Schärfe enthalten soll), dann gestoßen, etwas erwärmt und gepreßt. Man erhält ein sehr gutes, geschmackloses, dünnflüssiges Oel.

Das Ricinusöl ist schwerer und bedeutend dickflüssiger als die übrigen fetten Öle Deutschlands. Gewöhnlich erhalten wir es jetzt von weißer Farbe oder nur schwach gelblich gefärbt. Sein spec. Gew. ist 0,951, es erstarrt in der Kälte nur langsam, verliert bei — 12° R. seine leichte Beweglichkeit, wird aber erst bei — 14° zu einer festen, durchschichtigen Masse. Das kalt

Digitized by Google

gepreßte Oel trübt sich bei einigen Graden unter dem Gefrierpunkt, eine weiße, feste, in Alkohol lösliche, dem Stearin des Schweinefetts ähnliche Materie absetzend, die jedoch der Constitution des Ricinusöls an sich fremd und von einer secundären Bildung abhängig zu seyn scheint. Auch Kohl (Archiv. d. Pharm. 6. S. 58) fand in westindischem Ricinusöl, das in versiegelten Flaschen enthalten war, einen weißen, gleichsam blättrigen und krystallinisch körnigen Niederschlag, der sich bei einer Temperatur von + 14° R. abgesetzt hatte, während das überstehende Oel hell war. In einer Wärme von 21° R. löste sich durch Schütteln Alles auf, und nach 14 Tagen hatte sich noch kein neuer Niederschlag gebildet; selbst bei — 7° R. kam er nicht wieder; das Oel wurde nur dicker, ohne sich zu trüben. Der Niederschlag zeigte ein dem Stearin ähnliches Verhalten. Ich fand mehreremale in einem ganz weißen hellen Ricinusöl, wenn es längere Zeit in einer Temp. von 6—8° R. gestanden hatte, einen weißen, dem Schweinefett ähnlichen Niederschlag, der sich erst in einer höhern Temp. wieder in dem Oel auflöste. An der Luft trocknet das Oel langsam, ohne sich zu trüben. Mit absolutem Alkohol ist es in allen Verhältnissen mischbar, ebenso mit Äther, wobei etwa vorhandene Schleimtheile ausgeschieden werden. Benzoesäure soll die Auflöslichkeit des Oels in 75 PC. Alkohol befördern. Ätzlauge löst es unter allen Ölen am leichtesten auf; beim Erwärmen der Mischung entsteht schon nach einigen Minuten eine durchsichtige, zähe Seifenmasse, aus welcher Salzsäure ein öliges Gemisch abscheidet, das aber besondere Fettsäuren enthält, die den Namen Ricinsäure, Ricinölsäure und Ricintalgsäure erhalten haben. Bei der Destillation geht zuerst wenig Essigsäure und ein flüchtiges scharfes Oel über; der Rückstand, eine hellgelbe, elastische, poröse Masse darstellend, löst sich in Kalilauge zu einer seifenartigen Verbindung auf; wird er aber für sich weiter erhitzt, so bilden sich die vorerwähnten Säuren. Letztere erzeugen sich auch beim Ranzigwerden des Oels und können daher zur Schärfe desselben beitragen. Das Ricinusöl zeigt demnach eine ganz besondere, von andern Oelen abweichende Beschaffenheit. Es besteht aus 74,18 Kohlenstoff, 11,03 Wasserstoff, 14,79 Sauerstoff, hat demnach mehr Sauerstoff als andere fette Oele. Von den andern austrocknenden Oelen unterscheidet es sich dadurch, daß es durch salpetrige Säure langsam in eine weiße, feste, wachsartige, mit der Zeit brüchige und harzartig werdende, nicht saure Masse (Palmin) verwandelt wird, während Leinöl, Nußöl, Mohnöl ꝛc. von diesem Reagens nur eine Farbenveränderung erleiden. Das mit Mandelöl verfälschte Ricinusöl hat eine dünnere Consistenz und ist mit dem Alkohol nicht in allen Verhältnissen mischbar. Ein ranziges Ricinusöl wird durch Magnesia usta wieder mild. Stikel fand, daß das Ricinusöl ⅛ seines Gewichts fein gepulverten Copal bei einer, den Siedpunkt des Oels nicht erreichender Wärme völlig auflöse und daß sich die klare, weingelbe, zähe Auflösung recht gut mit Alkohol und Äther verdünnen lasse, doch scheidet beim Erkalten und längeren Stehen ein Theil des Harzes aus der verdünnten Lösung wieder aus. Dammarharz gibt mit 8 Th. Ricinusöl eine helle Auflösung. Ma-

Digitized by Google

stir und Sandarak brauchen schon mehr. Bernstein, Schellack und Drachenblut werden kaum merklich gelöst. Schon geringe Mengen eines andern fetten Oels heben diese auflösende Wirkung des Ricinusöls auf Harze auf.

Das Palmin wird aus dem Ricinusöl auf dieselbe Art erhalten, als unten bei den schmierig bleibenden Oelen zur Gewinnung des Elaidins angegeben werden wird, nur erfordert die Bereitung längere Zeit. Es schmilzt zwischen + 62 und 68. Es ist in Alkohol leicht löslich; bei + 30 nimmt Alkohol von 0,833 sein halbes Gewicht davon auf, kochender Alkohol weit mehr, Äther fast nach allen Verhältnissen. Bei der Destillation gibt es keine Säure von der Beschaffenheit wie die, welche sich durch Verseifung daraus bildet, sondern die erste Hälfte ist ein eignes, bräunliches, flüchtiges Oel, welches etwas nach Palmin riecht. Alsdann bläht sich die Masse in der Retorte auf und ist dann von gleicher Natur, wie die, welche unter gleichen Umständen von unverändertem Ricinusöl erhalten wird. Beim Umdestilliren mit Wasser gibt das braune Oel dasselbe flüchtige Oel, welches man von Ricinusöl erhält, und auf dem Wasser bleibt ein saures Fett, das aber nicht die Säure enthält, die durch Verseifung des Palmins entsteht. Mit Ätzkali verseift sich das Palmin leicht und verbreitet dabei einen starken eigenthümlichen Geruch. Wird die Auflösung dieser Seife in Wasser mit Salzsäure zersetzt, so erhält man eine neue Säure, die Palminsäure. Bisweilen scheidet sich ein Oel ab, welches eine Verbindung der Säure mit Alkohol zu seyn scheint und auf der Flüssigkeit schwimmt.

Oleum Crotonis, Crotonöl, wird in Ostindien aus dem Samen des Croton Tiglium bereitet. So wie dieses Oel in London in Fläschchen, 1 Drachma haltend, verkauft wird, besitzt es die Consistenz des Baumöls, einen dem des Jalappenharzes ähnlichen Geruch, eine gelbe oder bräunliche Farbe und einen anfangs fast unmerklichen, nur etwas ranzig öligen, dann lange anhaltenden brennenden und äußerst scharfen Geschmack, welches Brennen sich vorzüglich in der Rachenhöhle bis in den Schlund hinunter ausbreitet und mehrere Stunden anhält, als ob die ganze Rachenhöhle entzündet wäre. Auf die Haut eingerieben, bringt es Entzündung hervor, bewirkt schon zu einem Tropfen innerlich genommen Purgiren, ist in Alkohol und Äther schwer auflöslich, mit andern fetten Oelen aber in allen Verhältnissen mischbar. Es enthält eine scharfe, flüchtige Substanz; nach Soubeiran aber ebenfalls den in den Euphorbiaceen sich findenden harzigen Stoff, neben welchem sich aber noch ein ätherisches, säurefähiges Oel findet, welches wie eines der stärksten Gifte wirkt. Brandes fand das bei einer Analyse der Samen von Croton mittelst Ausziehen derselben mit heißem Alkohol ꝛc. dargestellte Oel von hellgelber Farbe, von eckelhaft widrigem und betäubendem Geruch, das sich leicht in absolutem Alkohol, so wie in absolutem Äther auflöste und gegen Lakmus stark saure Reaction zeigte. Mit Kalilauge gab es eine helle Flüssigkeit, welche auch durch Verdünnung mit Wasser nicht getrübt wurde. Es zeigte einen Gehalt an Crotonsäure, die wahrscheinlich mit

Digitized by Google

der Jatrophasäure in den Purgirkörnern von Jatropha Curcas identisch ist. Sie ist von Pelletier, Caventou und Buchner dargestellt und beschrieben worden (Fechner's Repert. der org. Chemie 1. B. S. 229). Diese Säure verbreitet etwas über 0° durchdringende, an rancides Oel erinnernde, Nasen und Auge sehr reizende Dämpfe, besitzt einen kratzenden, scharfen, lange anhaltenden Geschmack; wirkt sehr giftig, Entzündung erregend, und löst sich in Alkohol und Wasser leicht auf. Das Crotonöl soll nicht selten durch eine Mischung von Mohnöl mit dem beim Auspressen des Crotonsamens rückbleibenden, äußerst scharfen Harz verfälscht vorkommen; daher räth Buchner, das Oel aus den Granis Tiglii selbst zu pressen. Hänle (B. Repert. S. 248) befolgt dabei folgendes Verfahren: 2 Pfund Grana Tiglii werden auf einem Brette mit einem cylindrischen Holze zerdrückt, die Schalen abgewandt und die Körner zerstoßen, über dem Feuer gelinde erwärmt und zwischen warmen Platten ausgepreßt. Der Rückstand wird wieder zerstoßen, etwas stärker erwärmt, indem zugleich etwa eine Unze warmes Wasser zugesetzt und beständig gerührt wird, worauf man wieder auspreßt. Sind sämmtliche Körner gesund, so erhält man 8 Unzen Oel, welches man durch Absetzen und Filtriren klärt. Bei dieser Arbeit muß man sich sehr vorsichtig benehmen; denn das Auswannen der Schale bewirkt Brennen in der Nase und kann auch Geschwulst des Gesichts herbeiführen. Wo ein kleines Tröpfchen des Oels auf eine zarte Stelle der Haut spritzt, wird diese entzündet, und es gibt ein Bläschen; daher müssen nach der Arbeit sowohl Gesicht, als Hände und alle zur Bereitung angewendeten Utensilien mit Seifenwasser wohl gereiniget werden. Creutta (Phar. Centr. Bl. 1834. S. 924) digerirt zur Darstellung des Crotonöls die klar gestoßenen Grana Tiglii mit gleichviel Alkohol von 80° bei gelinder Wärme, preßt das Gemenge in einer Presse warm aus (sich sowohl beim Pressen als Filtriren das Gesicht verbindend), scheidet den Alkohol vom Oel durch ruhiges Stehen und mittelst eines Scheidetrichters und reinigt hierauf das Oel durch ein erwärmtes Papierfilter; dieses Oel besitzt eine hellgelbe Farbe und purgirt heftig. Soubeiran (Journ. d. Pharm. Mai 1835. S. 261) befolgt zur Bereitung dieses Oels folgende Methode: Man mahlt die Crotonkörner, bringt das Pulver in ein Zwilligtuch und preßt es zwischen 2 erwärmten Eisenplatten aus; das erhaltene Oel überläßt man 14 Tage der Ruhe und filtrirt es dann von der abgesetzten, halbflüssigen, stearinartigen Masse ab. Den Rückstand aus der Presse zertheilt man und behandelt ihn im Sandbade bei 50 bis 60° mit seinem doppelten Gewichte rectifizirten Alkohols, filtrirt und drückt schnell aus. Der Alkohol wird abdestillirt und das erhaltene Oel ebenfalls durch eine Ruhe von 14 Tagen von Stearin durch Absetzen gereinigt, filtrirt und mit der ersten Quantität vereinigt. Endlich hat Röttscher (B. Repert. 2. B. S. 80) noch folgende Vorschrift gegeben: 4½ Unze geschälte Crotonsamen werden in einem eisernen Mörser mit ½ Unze Alkohol angestoßen, 8 Unzen Äther zugegossen, das Ganze 2 Tage lang digeriren gelassen, der Rückstand ausgepreßt, die ätherische Lösung filtrirt, über der Al-

Digitized by Google

kohollampe der Alkohol abdestillirt und das zurückbleibende Oel zum Gebrauch aufbewahrt. 4½ Unzen Samen geben bei diesem Verfahren 14 Drachmen 1 Scr. Oel.

Das Oel muß aber weniger rein erhalten werden, als durch das Auspressen; daher dürfte das mittelst Äther dargestellte Oel vielleicht etwas größere Dosen bedürfen, als das ausgepreßte. Das Oel von Jatropha multifida, das Oel von Jatropha Curcas und das Springkörneröl sind ähnliche, stark purgirende Oele.

Oleum nucum Juglandum, Nußöl, Wallnußöl aus den welschen Nüssen von Juglans regia bereitet. Dieses Oel besitzt eine grünliche oder bräunlichgelbe Farbe, ist mild, im frischen Zustande einen schwachen Bittermandelgeruch zeigend, hat ein sp. G. von 0,926 und wird leicht ranzig. Bei — 20° verdickt es sich butterartig und macht sodann keinen Oelflecken auf Papier. Das **Haselnußöl** (Oleum Avellanae) ist blaßgelb, mild und trocknet sehr langsam ein.

Oleum Pini expressum. Fichtenkernöl. Das aus den abgeflügelten Samen der Zapfen von Pinus picea, P. abies, P. sylvestris ausgepreßte Oel ist unter dem Namen Weiß-Tannen-Zapfenöl, ein bei den Bewohnern des würtembergischen Schwarzwaldes beliebtes äußerliches Heilmittel gegen Geschwülste, Rheumatismen und dergleichen. Es ist eine Mischung von fettem und ätherischem Oel und Harz; das ätherische Oel beträgt auf die Unze 110 Gran, das Harz etwa 90 Gran. Dieses Oel unterscheidet sich von andern trocknenden Oelen durch leichtere Löslichkeit in kaltem absolutem Alkohol und durch seine reduzirende Wirkung auf salpetersaures Queckſilberoxydul. Das frisch bereitete, durch Auspressen der ganzen Samen erhaltene Oel ist blaß gelbbräunlich, von einem sp. Gew. von 0,92; das käufliche, wahrscheinlich warm gepreßte ist grünlicher und sein spec. Gew. = 0,93. Beide riechen angenehm balsamisch und schmecken anfangs mild und gewürzhaft, später etwas brennend. An der Luft trocknet es etwas schwer; in einem Gläschen warmer Luft ausgesetzt, wird es nach einigen Minuten zu einem syrupdicken Balsam ohne saure Reaction, auf einer Glasplatte in dünnen Lagen trocknet es zum Firniß ein. Es brennt mit heller, rußender, riechender Flamme. Um das Harz aus dem Oel zu scheiden, schüttle man dasselbe längere Zeit mit 2 Th. Alkohol von 30° in der Kälte, trenne die Lösung und wiederhole das Schütteln mit der Hälfte Alkohol. Das von Harz befreite Oel hat ein spec. Gew. von 0,913.

Oleum Hyoscyami expressum. Bilsensamenöl. Wenn man bei Auspressen des Bilsensamens auf die gewöhnliche Weise verfährt, so wird nur wenig Oel erhalten; denn 20 Pfund Samen lieferten Joß nur 34 Loth Oel (Ehrmann, pharmac. Novellen 2tes Heft 1834. S. 153). Als er aber die Oelkuchen erst für sich, dann mit Wasser stoßen ließ und das heißgemachte Pulver abermals auspreßte, wurden noch 97 Loth Oel erhalten.

Digitized by Google

Das Wasser verjagt hier gleichsam das Oel aus der Kleie und verdrängt es, seine Stelle einnehmend, völlig. Es wird daher auch beim Auspressen nur Oel und gar kein Wasser mit ausgepreßt, welches gänzlich in der Kleie bleibt. Das Bilsensamenöl ist farblos oder gelblich, ziemlich dünnflüssig, schmeckt milde und löst sich noch nicht ganz in 60 Th. absolutem Alkohol, reichlich aber in Äther auf. Brandes fand es aus einem in Alkohol leicht auflöslichen und aus einem darin schwer auflöslichen fetten Oel zusammengesetzt. Das käufliche Bilsensamenöl ist fast immer mit Leinöl vermischt, wie schon der Geruch desselben zeigt.

Oleum Euphorb. Lathyris. Springkörneröl. Dieses Öl wird von Martin de Solon (Pharm. Centr. Bl. 1835. S. 430) als Surrogat des Ricinusöls empfohlen, indem es von den Kranken leichter und lieber genommen werde, als dieses. Von dem Crotonöl unterscheidet es sich dadurch, daß es nicht die Reizung und Hitze als jenes verursacht. Man hat vorzüglich 3 Wege zur Gewinnung des Springkörneröls, nehmlich durch Pressen, durch Alkohol und durch Äther.

a.) Man stößt oder mahlt die Samen und preßt sie dann durch Zwillig; das Produkt wird filtrirt und stellt ein hellgelbes, sehr flüssiges Oel dar.

b.) Der gepulverte Samen wird mit dem doppelten Gewichte Alkohol von 30° B. im Marienbade bis auf 50—60° erwärmt, die Tinktur noch heiß filtrirt und der Rückstand rasch ausgepreßt. Die erhaltene Flüssigkeit bildet 2 Schichten; die obere ist eine alkoholische Lösung, die untere Oel, welches der Alkohol nicht zu lösen vermocht hatte. Das Oel gibt zwar, gleich dem Alkohol, der Presse nach und läuft mit jenem gleichzeitig aus, löst sich aber nur in geringer Menge. Vor der Mischung beider Flüssigkeiten wird der Alkohol abdestillirt, und so ein gelblichbraunes Öl gewonnen, welches dicker ist, als das durch Auspressen dargestellte, und nach einigen Tagen einen Bodensatz fallen läßt, von dem es durch Filtriren getrennt werden muß.

c.) Man bringt das Samenpulver auf einen Trichter zur Verdrängungsmethode (nach Robiquet) und gießt Äther darauf. Ist dieser bis zur untersten Schicht des Pulvers eingedrungen, so schließt man den Apparat und läßt 24 Stunden lang digeriren; darauf läßt man durch die obere Tubulatur Luft ein und die Luft der Flasche heraus, worauf der Äther durchzulaufen beginnt, man verdrängt ihn durch eine neue Portion Aether und destillirt dann die Tinkturen; das zurückbleibende Oel läßt man einige Tage stehen und filtrirt es dann. Es ist dicker und stärker gefärbt, als das ausgepreßte, aber minder gefärbt, als das durch Alkohol erhaltene Oel.

Dieses Oel enthält ein Harz aufgelöst, welches der wirksame Bestandtheil zu seyn scheint. Das Harz selbst ist aber zusammengesetzter Natur und enthält 4 Stoffe: einen weißen, krystallinischen; ein braunes, unangenehm riechendes und scharf schmeckendes, in Alkohol leicht lösliches Harz; eine Art schwarzes Harz, in Alkohol unlöslich, in Äther schwer, in Oelen aber leicht löslich; endlich einen festen, braunen, pulvrigen Stoff. Indessen ist das Oel

Digitized by Google

nach der verschiedenen Bereitungsart ein sehr verschiedenes Präparat; beim Auspressen bleiben alle die dicken Stoffe, welche Alkohol und Äther mit ausziehen, in den Oelkuchen zurück; auch zwischen dem durch Alkohol und Äther gewonnenen Oel zeigen die äußern Eigenschaften schon eine Verschiedenheit.

Zu den austrocknenden Oelen gehören ferner noch: das Traubenkernöl, welches, kalt gepreßt, fast geruchlos, gelb und süß ist, heiß gepreßt aber einen etwas herben Geschmack besitzt; das Oel der Belladonnasamen, welches etwas dicker, als Leinöl, mild, nicht giftig ist und erst bei — 27 erstarrt; das Tabaksamenöl, welches eine blaßgrünliche Farbe hat und so dünn, wie Hanföl, geruchlos und von mildem Geschmack ist; das Sonnenblumenöl, welches von blaßgelber Farbe ist, u. a. m.

2.) Schmierigbleibende Oele.

Die schmierigbleibenden Oele unterscheiden sich von den trocknenden Oelen außer den schon früher erwähnten Eigenthümlichkeiten auch noch besonders dadurch, daß sie durch salpetrige oder rauchende Salpetersäure in eine feste, körnige Masse verwandelt werden, die der Stearine sehr ähnlich ist. Diese Erstarrung der Oele kann hervorgebracht werden, wenn z. B. rauchende Salpetersäure, mit ein wenig verdünnter Salpetersäure vermischt, mit einem Oel umgerührt, oder wenn Baumöl über Quecksilber der Einwirkung von Salpetergas, zu dem man allmählig das halbe Volumen Sauerstoffgas hinzuläßt, ausgesetzt wird. Die Gase werden absorbirt und das Oel ist nach einiger Zeit erstarrt. Die Erstarrung selbst beruht aber nicht auf einer Verbindung mit salpetriger Säure; denn man findet den festen Körper nicht damit verbunden, und eben so wenig auf einer durch die salpetrige Säure bewirkten Oxydation; denn schweflige Säure bewirkt ganz dieselbe Veränderung. Auch beruht sie nicht auf der Menge der Säure; denn schon $\frac{1}{100}$ vom Gewicht des Oels rauchender Säure ist hinreichend, diese Veränderung hervorzubringen, die sich nur langsamer einstellt und später beendigt ist, wenn die Quantität der Säure gering war. Mit so viel Säure, daß das Oel sie zu zersetzen anfängt, wird die Erscheinung ganz verfehlt, wenn nicht die Einwirkung der Säure sogleich durch viel hinzugegossenes Oel gedämpft wird. Die Ursache dieser Erstarrung der Oele ist die Bildung eines eignen Körpers, den Bondet Elaidin nennt, und von dem er annimmt, daß er in allen derselben sey, und daß er sich durch einen Einfluß der salpetrigen oder schwefelichen Säure bilde, der analog mit dem sey, wodurch Stärke von Säuren in Gummi und Zucker verwandelt werden. Man stellt das Elaidin am besten auf folgende Art dar: Man destillirt Bleisalpeter in einer Retorte und fängt die so entwickelte salpetrige Säure in einer Vorlage auf, die eben so viel Salpetersäure von 1,35 sp. G., als das Bleisalz betrug, enthält. Von dieser Säure kann man ½ bis 3 PC. vom Gewicht des Baumöls anwenden und schüttelt damit das Baumöl von Zeit zu Zeit, bis es zu erstarren anfängt, worauf man es in Ruhe läßt. Die erstarrte Masse erhitzt man mit Alkohol von 0,833 so, daß

Digitized by Google

sie farblos wird, und befreit sie durch Löschpapier von einer geringen Menge eines liquiden, ölartigen Körpers. Das Elaidin ist weiß, schmilzt bei + 36° und löst sich in jedem Verhältniß in Äther auf, nicht so in siedendem Alkohol von 0,897, von welchem es 200 Theile zur Auflösung bedarf; beim Erkalten trübt sich die Lösung, ohne zu krystallisiren. Ätzalkalien verseifen das Elaidin mit Leichtigkeit, wobei es in eine eigenthümliche Säure, die Elaidinsäure, verwandelt wird, (s. Fettsäuren) die sich ausscheidet, wenn man eine warme Auflösung dieser Seife mit überschüssiger Salzsäure versetzt.

Oleum Olivarum. Olivenöl, Baumöl. Dieses Öl wird im Großen aus den Oliven erhalten, in welchen es sowohl in der fleischigen Samenhülle, als in ihrem Kerne enthalten ist. Die reifen, oder beinah reifen Oliven werden gleich nach dem Einsammeln unter einem senkrechten Mühlstein zu einem Brei zerrieben, und dieser dann kalt ausgepreßt. Das auf diese Weise gewonnene Öl ist das reinste und heißt Jungfernöl; es ist geruchlos, mild, gelblich oder grünlich, hat einen reinen, angenehmen süßlichen Geschmack und zeichnet sich durch einen geringern Stearingehalt vor dem andern aus. Von dieser Beschaffenheit ist das aus der Provence kommende Öl, welches unter dem Namen Provenceröl vorzüglich geschätzt wird. Das gewöhnliche Baumöl wird auf die Art erhalten, daß man die schon einmal gepreßten Oliven mit kochendem Wasser anrührt und noch einmal preßt; es schwimmt als eine besondere Schicht auf dem Wasser und ist mit vielem Schleim verunreinigt. Öfters aber werden die Oliven, bevor man das Öl auspreßt, in Haufen aufgeschichtet und einige Tage hindurch der Gährung überlassen, durch welches Verfahren eine größere Menge Öl erzielt werden soll. Auf das erhaltene Öl hat aber die längere oder kürzere Zeit, während welcher die Oliven der Gährung überlassen waren, einen großen Einfluß; hat die Gährung nur kurze Zeit gewährt, so ist das Öl gelb, noch mild und wohlschmeckend, während es bei längerer Gährung eine schlechte Beschaffenheit erlangt und dann nur noch zur Seifenbereitung brauchbar ist. Ein noch geringeres Öl wird erhalten, wenn der schon gepreßte Oelkuchen nochmals heiß ausgepreßt wird. Von großem Einfluß auf die Güte des Öls ist ferner auch noch die Beschaffenheit der Oliven; unreife Oliven geben ein bitterschmeckendes, und überreife ein sehr schmieriges Öl. Von allen officinellen fetten Oelen ist das Olivenöl das specifisch leichteste, nämlich = 0,915. Das gute Olivenöl (Provenceröl) besitzt eine weißliche, gewöhnlicher aber eine gelbliche Farbe, hat fast keinen Geruch, und einen milden, angenehmen, süßlichen Geschmack, ist etwas dickflüssig, im Sommer jedoch immer flüssig, fängt aber schon bei einigen Graden über dem Gefrierpunkt an theilweise zu gerinnen, indem sich weiße Flocken von Stearin ausscheiden, und je mehr die Temperatur sinkt, je fester wird das Oel. Bei + 2° R. bildet es eine butterartige Masse. Durchs Auspressen der erstarrten Masse zwischen Löschpapier läßt es sich zerlegen in ein grünlichgelbes Oel von Geruch und Geschmack des ganzen Olivenöls, welches bei — 12°, ohne fest zu werden, noch ein wenig Talg ab-

Digitized by Google

setzt, und in einen weißen, geruchlosen, wenig schmeckenden, bei + 20 schmelzenden Talg, der die Festigkeit des Rindstalgs besitzt. Der feste Talgstoff beträgt in 100 Th. Olivenöls 28 PC. Die entfernten Bestandtheile des Öls sind nach Gay-Lussac 77,21 Kohlenst., 13,86 Wasserst. und 9,48 Sauerstoff. Mit Alkalien bildet es ziemlich feste Seifen, und mit Bleioxyd gibt es ein hartes Pflaster. In Alkohol ist es nur sehr wenig löslich, in Äther aber sehr leicht auflöslich. Es brennt mit heller Flamme ohne Rauch und verbreitet nur dann einen unangenehmen Geruch, wenn die Flamme zum schwachen Glimmen ausgelöscht wird. Durch ein Gemisch von rauchender Salpeters. und Vitriolöl wird es entzündet. Das dunkelgefärbte, unreine Olivenöl bleicht sich mit der Zeit durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft an dunklen Orten von selbst, wobei es aber eine rancide Beschaffenheit annimmt. Übrigens erhält sich das Olivenöl länger und besser, ohne zäh zu werden, als alle andern Pflanzenöle, daher sich auch die Uhrmacher desselben zum Einschmieren von Uhren bedienen; doch reinigen sie es zuvor auf die Weise, daß sie in das Oel eine Bleischeibe stellen, die Flasche verschließen und diese den Sonnenstrahlen aussetzen. Nach und nach überzieht sich das Oel mit einer weißen Masse, die zum Theil zu Boden fällt, während das Oel die Farbe verliert und wasserklar wird. Es verliert auch die Farbe durch Behandeln mit reiner Thierkohle, desgleichen durch unterchlorigsaure Alkalien (Bleichsalze), muß aber bei Anwendung der letztern dann sorgfältig mit Wasser gewaschen werden. Ein ranzig gewordenes Oel kann durch Magnesia am besten wieder brauchbar gemacht werden; weniger eignet sich hiezu die Kalkerde. Früher geschah es auch öfters, daß ein ranzig gewordenes Oel durch Digestion mit Bleioxyd wieder süß und farblos gemacht wurde; ein solches Oel zeigt aber eine mehr schmierige Consistenz, und mischt man das Oel mit gleich viel verdünnter Essigsäure, der noch einige Tropfen Salpetersäure beigemischt worden sind, scheidet das Öl nach starkem Durcheinanderschütteln wieder ab und setzt nun zu der Essigsäure schwefelwasserstoffhaltiges Wasser, so gibt ein entstehender schwarzbrauner Niederschlag den Bleigehalt zu erkennen.

Das Olivenöl wird zuweilen mit andern fetten Ölen, als Mohn-, Nuß-, Buchöl verfälscht. Ein solches Öl hat ein größeres spec. Gewicht, gerinnt nicht sobald in der Kälte, bekommt durch starkes Schütteln viele Luftblasen und brennt mit einer weniger reinen und hellen Flamme, als das ächte. Vorzüglich lassen sich die dem Olivenöl beigemischten an der Luft trocknenden Öle dadurch erkennen, daß dann ein solches Öl auf Zusatz von salpetriger Säure nicht vollkommen erstarrt, sondern auf der verdickten Masse ein durchsichtiges Öl schwimmen bleibt. Rüböl wird auch dem gewöhnlichen Baumöl zugesetzt und hiezu erst dadurch vorbereitet, daß man es in flachen, bleiernen Kapseln zollhoch mit Wasser begießt und damit in mäßiger Wärme stehen läßt. Ein dergleichen Öl ist aber stets bleihaltig. Sollte das Olivenöl zur Abscheidung der färbenden und schleimigen Theile mit Schwefelsäure behandelt worden und von derselben etwas im Öle zurückgeblieben seyn, so wer-

Digitized by Google

den der saure Geschmack und der beim Durchschütteln mit etwas salzsaurer Barytlösung entstehende Schwerspath diese Verunreinigung anzeigen.

Oleum Napi et Oleum Rapae. Reps, Rübsen- und Rüböl. Dieses aus den Samen der Brassica campestris und Brassica napus erhaltene Oel ist bräunlichgelb, etwas dickflüssig, riecht kreßartig unangenehm und besitzt auch einen dergleichen, gewöhnlich ranzigen Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 0,913; es erstarrt erst bei — 5 R. und besteht aus 46 festem Öl und 54 flüssigem Öl; salpetrige Säure verwandelt es allmählig in Elaidin. Bei der Destillation mit W. liefert es ein herbes, rettigartig riechendes Destillat, auf welchem eine brennend schmeckende Ölhaut schwimmt; durch langes Kochen mit W. verliert es viel von seinem widrigen Geruch. Im gereinigten Zustande, wo es dann blaßgelb, fast geruch- und geschmacklos ist, kann es als ein wohlfeiles Landesprodukt die Stelle des Baumöls bei Bereitung der Pflaster und Salben recht gut vertreten.

Oleum Amygdalarum. Mandelöl. Es wird aus den Mandelkernen von Amygdalus communis durch Auspressen erhalten. Man zerstößt die süßen Mandeln hiezu zu einem gröblichen Pulver, das man durch ein Drathsieb abschlägt, erwärmt es in einer eisernen Pfanne unter fleißigem Umrühren gelinde, füllt es in einen leinenen, oder besser in einen aus Segelgarn verfertigten Sack und preßt hierauf das Öl zwischen gelinde erwärmten eisernen Platten aus. Das zu gebrauchende Stück Zeug ist den Tag vor dem Pressen mit Mandelöl zu tränken und damit einzureiben; das Zeug verliert dadurch an Sprödigkeit und wird viel dauerhafter zum Pressen, so daß es mehrmaliges Pressen aushält, ohne zu zerreißen. Geisler (Brandes Archiv. XXXIX. S. 69) empfiehlt das schon von Widmann angegebene Verfahren, graues Löschpapier statt des Preßtuches anzuwenden. Man schüttet die gestoßenen Mandeln mitten auf den Bogen, legt die 4 Zipfel zusammen und bringt sie so zwischen die Preßplatten, daß die zusammengeschlagenen Zipfel unten hinkommen. Es wird anfangs nur sehr langsam gepreßt und der Druck allmählig verstärkt. Wenn der Kuchen herausgenommen wird, findet sich das Papier so fest mit demselben vereinigt, daß es nur durch Abschälen davon getrennt werden kann. Nach Dulk (Preuß. Pharmac. 3te Aufl. 2. Th. S. 682) gelingt dieses Verfahren am besten, wenn man, um nachher den Preßkuchen aus der Preßschale herausheben zu können, gewöhnlichen Bindfaden unterlegt, dann einen Bogen Löschpapier ausbreitet, die gelind erwärmten Mandeln hineinschüttet, darauf die Enden des Bogens Löschpapier zusammenschlägt, so daß die Form der Presse ausgefüllt ist, den noch unbedeckten Theil der Mandeln mit einem passenden Stückchen Löschpapier bedeckt und jetzt den Deckel der Presse darauf legt. Da den Mandeln beim ersten Pressen nicht alles Öl entzogen wird, so zerstößt man den Mandelkuchen wieder, erhitzt ihn mit Zusatz von etwas Wasser und zwar stärker, als das erstemal, jedoch nicht über + 80° R., und preßt, wie vorher, aus. Der jetzt bleibende Rückstand wird zerstoßen und als Mandelkleie (Furfur Amygdalarum) zum Waschen verbraucht. Die Quantität des erhaltenen Öls va-

Digitized by Google

rürt gar sehr nach der Güte der Mandeln; gewöhnlich liefern 16 Unzen guter Mandeln 6 Unzen Öl. Zuweilen wird auch das kalt gepreßte Mandelöl aus den Apotheken verlangt, wo man aber höchstens ⅓ der vorigen Menge erhält. Das Öl, aus bitteren Mandeln kalt gepreßt, ist dem aus süßen Mandeln gleich; wird es aber aus frischen, noch wasserhaltenden bittern Mandelkernen warm gepreßt, oder taucht man die bittern Mandeln vorher in Wasser, um die Haut abzulösen und trocknet sie hierauf an einem warmen Ort, so enthält es cyanhaltiges, ätherisches Oel und ist dann ein ganz anderes Arzneimittel, als das süße Mandelöl. Das frischgepreßte Mandelöl setzt nach einiger Zeit einen trüben schleimartigen Bodensatz ab, von welchem man es abgießen, den trüben Rest aber filtriren und dann in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahren muß. Es besitzt eine hellgelbe Farbe, ist dünnflüssig, hat keinen Geruch und einen angenehmen milden Geschmack. Sein specif. Gewicht ist 0,915, bleibt bei — 16° R. noch flüssig, nur eine bläßere Farbe annehmend, und erstarrt nach Schübler bei — 21° zu einer festen gelben Masse. In dem strengen Winter von 1829—1830 fand ich das Mandelöl in dem Standglase meiner Apotheke bei einer Temperatur von — 17° R. in Talg und flüssiges Öl geschieden. Ersteres war etwas weicher als Rindstalg, und letzteres blieb dann noch flüssig, als es einer natürlichen Kälte von — 30° R. ausgesetzt wurde. Im reinen Zustande hält sich das Mandelöl in gut verschlossenen Gefäßen ziemlich lang unverändert; absorbirt aber an der Luft begierig Sauerstoff, wird wasserhell und rancid. Durch salpetrige Säure erleidet es dieselbe Umänderung in Elaidin, wie das Olivenöl. Das Mandelöl wird von 25 Th. kaltem und 6 Th. kochend heißem Alkohol aufgelöst und läßt sich mit Äther und den Naphthen in allen Verhältnissen vermischen. Es färbt sich mit Vitriolöl gelbbraun und liefert mit Natrum eine sehr feste Seife. Eine Beimengung von Baumöl gibt sich durch den Geruch und die Gerinnbarkeit des Öls zu erkennen. Ist das Mandelöl mit Mohnöl versetzt, so hängen sich beim Schütteln des Öls an den Wänden der Flasche Bläschen an, die man nie bemerken wird, wenn das Mandelöl rein ist. Vorzüglich fällt nach Herberger diese Blasenbildung ins Auge, wenn das Mandelöl, statt mit Mohnöl, mit Bucheckernöl verfälscht vorkommt. — Mit dem fetten Öl der bittern Mandeln sind sehr nahe verwandt das gelbbräunliche, bei — 7° R. gestehende Zwetschkenkernöl und das Aprikosenkernöl. Beide werden leicht ranzig, schmecken und riechen angenehm, mandelartig.

Das Bucheckeröl aus den Kernen von Fagus sylvatica ist gelblich, geruchlos, von mildem Geschmack und wird zu Speisen verwendet. Das Behennußöl, welches zur Jasminölbereitung benutzt wird, besitzt eine dickflüssige Beschaffenheit, ist weißgelb und von mildem Geschmack; mit diesem kommt das Sesamöl fast ganz überein. Das Senföl, aus den Samen von Sinapis alba und nigra kalt ausgepreßt, ist goldgelb, von mildem Geschmack, fast geruchlos, consistenter, als Olivenöl, wird bei einer Temperatur unter 0° fest und löst sich in 4 Th. Äther und in 1000 Th. absolutem Alkohol auf. Es soll als Wurmmittel beinahe eben so constant wirken, als das Ricі-

Digitized by Google

nusöl. Wird dieses Oel aus noch feuchtem Senf heiß ausgepreßt, so ist es scharf und enthält dann eine eigenthümliche Stickstoff und Schwefel haltende, theils flüchtige (aus schwarzem), theils nicht flüchtige (aus weißem Senf) scharfe Substanz. Das Erdmandelöl hat einen besonderen Beigeschmack, ist aber fast geruchlos und besitzt eine blaßgrüne Farbe. Das in den Muskatenblüthen enthaltene fette Öl besitzt Salbenconsistenz und riecht höchst durchdringend. Baumwollensamenöl und das Oel aus den Samen der Sonnenblumen finden technische Anwendung. Letzteres kommt dem franz. Olivenöl fast ganz gleich.

Oleum Evonymi europaei. Spindelbaumöl. Es wird aus dem Samen des Spindelbaums durch Auspressen erhalten. An Farbe und Klarheit kommt es dem Leinöl nahe, ist aber dickflüssiger, als dieses, wird bei — 16 noch dicker unter Absatz von Talgkügelchen und erstarrt bei — 40 zu einer rothbraunen Masse. Nach dem Ricinusöl ist es das schwerste Öl. Es besitzt einen widerlichen, dem Repsöl sehr ähnlichen Geruch, sein Geschmack, anfangs mild ölig, wird hinterher bitter, mit einiger Schärfe, vorzüglich ein kratzendes und zusammenziehendes Gefühl im Schlunde und Kehlkopf hinterlassend. Es bleibt, an einem warmen Orte auf einer Porcellanschale ausgebreitet, lange Zeit unverändert. Dem Wasser theilt es beim Schütteln einen kratzenden Geschmack und die Eigenschaften mit, Lakmus zu röthen. Es löst sich in Alkohol von 93 PC. größtentheils auf; auch Äther nimmt es vollkommen auf. Wird es mit Natrum verseift, mit dem es eine feste Seife bildet, und diese Seife mit Phosphorsäure der Destillation unterworfen, so geht eine klare, wässerige Flüssigkeit über, welche sauer reagirt und eine flüchtige Säure enthält, die mit der aus dem Crotonöl analog sich verhält. Das Öl ist übrigens auch mit einer sehr bittern Substanz verbunden, die erhalten wird, wenn man das Oel in Alkohol löst, mit Bittererde versetzt, zur Trockne abdampft und den Rückstand mit Alkohol auszieht, die Lösung filtrirt und abdampft, wo sie als eine gelbe, harzartige Substanz von durchdringend bitterem Geschmack zurückbleibt. Sie ist in Wasser, welches Essigsäure enthält, löslich und kann in dieser Verbindung erhalten werden, wenn eine Lösung des Öls in Spirit. sulphurico-aether. mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol gefällt und der Niederschlag alsdann mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Diesen bittern Stoff des Spindelbaumöls hat Riederer mit dem Namen Evonymin bezeichnet und ihn den vegetabilischen Salzbasen angereiht. Das Spindelbaumöl wird in einigen Gegenden der Schweitz theils als Lampenöl, theils gegen Ungeziefer gebraucht. Schon seit 40 Jahren ist es in den Apotheken zu Culmbach in Bayern eingeführt und von mehreren Ärzten daselbst mit gutem Erfolg angewendet worden.

Zu den vegetabilischen butterartigen Ölen, die in den Apotheken aufgenommen worden sind, gehören: das Lorbeeröl und das Muskatennußöl.

Oleum laurinum. Dieses Öl wird aus den frischen Früchten von Laurus nobilis durch Auspressen im südlichen Europa bereitet. Die Angabe,

Digitized by Google

daß es durch längeres Kochen der frisch gestoßenen Beeren mit Wasser bereitet werde, wo es sich beim Erkalten der Flüssigkeit auf der Oberfläche derselben ansammle, fand Menigault nicht gegründet; denn als er die in einen Brei verwandelten Beeren mit ihrem 4—5fachen Gewicht W. längere Zeit kochte, sonderte sich beim Erkalten durchaus kein Öl auf der Flüssigkeit ab. Dagegen erhielt er ein grünes stark riechendes Öl, als er die zerquetschten Beeren erwärmte und in einem Tuche unter einer starken Presse auspreßte. Soubeiran empfiehlt zur Bereitung des Lorbeeröls die getrockneten Beeren zu pulverisiren, sie dann in einem bedeckten Gefäße der Einwirkung der Wasserdämpfe auszusetzen und sie zwischen zwei heißen Eisenplatten unter der Presse auszupressen. Das erhaltene Öl ist flüssig und erhält sich auch so einige Tage lange; bald aber fängt es an, feste Theile abzusetzen und erlangt die Consistenz erstarrten Olivenöls.

Das Lorbeeröl ist mit einem ätherischen Öl, das sich ebenfalls in den Lorbeeren findet, verbunden, dem es Geruch und Geschmack verdankt. Es hat eine dickliche, butterartige, gleichsam körnige Consistenz und eine gelblichgrüne Farbe. In der Hand muß es leicht zerfließen, den eignen kräftigen aromatischen Geruch und Geschmack der Lorbeeren besitzen, sich in Äther vollkommen auflösen, dem Alkohol in der Kälte aber nur seine Farbe und das ätherische Öl abgeben und ein geruch- und geschmackloses Fett zurücklassen, aus welchem dann durch kochenden Alkohol etwas Wachs ausgezogen werden kann.

Zuweilen wird dem ächten Lorbeeröl ein durch Kochen der gestoßenen Lorbeeren mit Fett, das mit Indigo und Curkume grün gefärbt worden, erkünsteltes Produkt untergeschoben, auch wohl einem solchen noch ganz fein gepulverte Lorbeeren beigemengt. Die gleichförmige Consistenz und schmierige Beschaffenheit, so wie daß ein Öl der Art mit dem Äther nur eine trübe Auflösung gibt, unterscheiden es von dem ächten Lorbeeröl hinlänglich. Der verewigte Gren (s. dessen Pharmacolog. 2. Th. S. 28) sah ein künstliches Lorbeeröl bereiten, aus 5 Pf. gestoßenen Lorbeeren und frischer Butter, und 8 Hände voll Sadebaumblätter und 15 Pfund Butter, jedes für sich gekocht, dann ausgepreßt und erkaltet dem Ganzen eine Unze Oleum Calaminthe dest. beigemischt.

Oleum nucistae expressum, Balsamum nucistae. Muskatöl, Muskatbalsam. Zur Abscheidung des Muskatenöls werden die gestoßenen Muskatennüsse in einem Sack dem Dampfe des kochenden Wassers ausgesetzt und zwischen zwei erwärmten Platten ausgepreßt. Das erhaltene ätherisch-fette Öl ist fest, braungelb und weiß gestreift, wird mit der Zeit brauner gefärbt und besitzt einen angenehmen Geruch. Es kommen im Handel 2 Sorten vor. a.) Die bessere, aus Ostindien in steinernen Krügen zu uns gebrachte, hat eine dickliche, butterartige Consistenz, eine rothgelbe Farbe, wie die Muskatenblumen, einen kräftigen Muskatengeschmack und einen angenehmen, starken Geruch. Diese Sorte ist aber fast gänzlich aus dem Handel verschwunden. b) Die zweite, geringere Art, die aus Holland zu uns ge-

Digitized by Google

bracht wird, bildet ziemlich feste, glatte, viereckige, in der Mitte weichere Stücke, von blasser, rothgelber, marmorirter Farbe; sie besitzt einen schwächeren Geruch und scheint zum Theil aus Muskatnüssen ausgepreßt zu seyn, von denen das ätherische Öl schon abdestillirt ist. Schrader (Berl. Jahrbuch 1804. S. 85) zerlegte es in eine weiße, geruchlose, pulverartige Substanz, die weder in kaltem Äther, noch kaltem Alkohol auflöslich war und sich, wie Talg, verhielt; dann in eine bräunlichgelbe, weiche, fettige Substanz, welche sich auch kalt in Äther und Alkohol auflöste und in ein ätherisches, höchst aromatisch-riechendes Öl.

Das Muskatöl wird häufig nachgekünstelt auf die Weise, daß man frische Butter oder Behenöl mit Wallrath, oder reinem Talg ꝛc. nebst einem Zusatz von ächtem Muskatöl oder von gestoßenen Muskatnüssen und einer kleinen Portion Orlean einer solchen Wärme aussetzt, daß das fettige Ausziehungsmittel flüssig bleibt, dann das Gemenge auspreßt und in Papierkapseln gießt. Ein solches künstliches Produkt hinterläßt bei der Behandlung mit kaltem Äther einen mehr fettigen als trocknen Rückstand und ist nach Zier schon daran zu erkennen, daß es nicht die abwechselnde Lagen der gelben oder rothen Bestandtheile eines ächten Muskatöls besitzt, sondern einfarbig, mehr fettig erscheint und sich beim Zerreiben nicht bröckelt. Eine Beimischung von Wallrath verräth sich durch den mehr strahligen Bruch sehr deutlich.

Pfaff fand ein als vorzüglich ächte Waare angepriesenes Muskatöl, das sich indessen schon in den sinnlichen Merkmalen von ächtem Balsam unterschied, mit einer Substanz verfälscht, die wahrscheinlich Calambutter war. Wird das Muskatöl wiederholt mit kaltem Alkohol ausgezogen, so erhält die zurückbleibende, talgartige Substanz, die vormals zur Bereitung künstlicher Balsame diente, den Namen Corpus pro Balsamis artificialibus.

Andere butterartige Pflanzenöle sind: Cocosnußöl, von der Consistenz eines weichen Schmalzes, aber unter den Fingern sogleich tropfbar werdend; Öl der Gerste, welches nach Erschöpfung der Gerste mit Wasser durch Alkohol ausgezogen und nach Verdampfen des letzteren von dicklicher Consistenz zurückbleibt; Öl des Kaffee's, dem Schweineschmalz ähnlich; Oel der Farrnkrautwurzel (s. Extr. filicis aeth.) u. s. w.

Zu den harten Pflanzenbuttern oder vegetabilischen Talgarten gehört die in den Apotheken aufgenommene Cacaobutter, Cacaoöl (Butyrum Cacao, Oleum Cacao), aus den Kernen von Theobroma Cacao bereitet. Man kann sie durch Auspressen oder Auskochen erhalten. Im ersten Fall setzt man die gelind gerösteten, von den Schalen befreiten, zerstoßenen und in einen dichten leinenen oder hanfenen Sack eingeschlossenen Cacaobohnen den Dämpfen des kochenden Wassers aus, so daß diese ganz davon durchdrungen werden, und preßt sie dann zwischen erwärmten Platten aus, mit der nöthigen Vorsicht, daß die Leinwand nicht reißt. Die Cacaobutter, welche wie Mandelöl ausfließt, erstarrt sogleich zu einer bräunlichgefärbten Substanz, welche Farbe von beigemengten staubigen Theilen herrührt; man muß sie daher entweder mit der doppelten Menge Wasser so lange im Sandbade dige-

Digitized by Google

riren, bis die Absetzung der färbenden Theile erfolgt ist und die reine Butter oben aufschwimmt, oder man legt die unreine Butter in ein Filtrum aus Löschpapier, das auf einem Trichter liegt, aus welchem dann, in die Röhre eines Stubenofens gestellt, die durch die Wärme flüssig gewordene Butter rein in das untergesetzte Glas abfließt. Die Cacaobutter wird gleich anfangs reiner gewonnen, wenn man durchs Abreiben mit grober Leinwand vom Schmutz befreite, gute frische Cacaobohnen unentschält pulvert oder auf einer Kaffeemühle verkleinert und hernach feinreibt, das Pulver durch einen feinen Durchschlag schlägt, auf ein Haarsieb ausbreitet und mit dem zum Auspressen bestimmten Sack bedeckt. Man füllt jetzt einen cylinderförmigen Kessel bis zum 4. Theil mit Wasser an und stellt das Sieb so in demselben auf, daß die darauf liegenden Bohnen noch etwa 2—3 Zoll über dem Wasser sich befinden. Nachdem das Ganze mit dichter Leinwand bedeckt worden ist, wird das Wasser zum Kochen gebracht, und sobald die Cacaobohnen von den Wasserdämpfen vollkommen durchdrungen sind, werden sie in den Sack geschüttet und in einer gleichfalls durch Dämpfe erwärmten Presse ausgepreßt. Man kann auch das Öl auf die Weise gewinnen, daß man die gelind gerösteten und in der erwärmten Chocolademaschine zum feinsten Brei geriebenen Cacaobohnen mit ¼ ihres Gewichts heißen Wassers zusammenrührt und die auf diese Art erhaltene bröckliche Masse, wie vorhin, auspreßt und die abgeflossene Butter filtrirt. Durch's Auskochen der Cacaobohnen mit Wasser wird das Öl erhalten, wenn die zum feinen Teig gestoßenen und, wie angegeben, gereinigten, in einem Sack befindlichen Cacaobohnen mit dem 4fachen Gewicht Wasser gelinde gekocht werden, wo nach dem Erkalten das Öl auf der Oberfläche schwimmt und mit einem durchlöcherten Löffel abgenommen werden kann. Das Auskochen des Rückstandes mit weniger Wasser ist dann noch 1 oder 2mal zu wiederholen und die erhaltene Butter, wie angegeben, zu reinigen. 16 Unzen Cacaobohnen geben 2½ bis 4 Unzen Butter. Lange (prakt. Erfahrungen ꝛc. 1835 S. 47) gibt folgende Bereitungsart der Cacaobutter an, wenn man den Rückstand nicht zum Content benutzen will: Präparirten Cacao erwärmt man in einem Kessel mit dem achten Theile gepulvertem Isländischem Moos, das man mit Wasser zu einer steifen Gallerte angerührt hat, knetet es mit einem Pistill tüchtig durcheinander und erwärmt noch einige Zeit, bis eine zwischen den Fingern geriebene Probe zu erkennen gibt, daß das Öl ausgeschieden ist. Man bringt hierauf die Masse in ein festes leinenes Tuch, preßt sie zwischen erwärmten Platten vorsichtig aus, wäscht das Öl durch Schütteln mit warmem Wasser, stellt es in gelinde Wärme zum Klären und gießt es in Cacobleche. Auf diese Art erhielt er aus 2 Pfund Cacao 7 Unzen 2 Drachmen Öl.

Die Cacaobutter ist gelblich, kann aber durch Schmelzen und Schütteln in warmem Wasser fast ganz weiß erhalten werden. Bei mittlerer Temperatur hat sie die Festigkeit des Schöpsentalgs, besitzt einen angenehmen milden Geschmack und einen den Cacaobohnen gleich kommenden Geruch. Ihr sp. G. ist 0,91; und ihr Schmelzpunkt bei 40° R. Die durchs Auspressen ohne

Digitized by Google

Zusatz von Wasser erhaltene Butter verdient unter allen fetten Ölen wegen der Eigenschaft, sich viele Jahre an einem kühlen Ort aufbewahrt unverdorben zu erhalten, so wie ihres reinen angenehmen Geschmacks wegen, den Vorzug; dagegen wird die durch Auskochen erhaltene leichter ranzig, was wohl einem Rückhalt an Feuchtigkeit zuzuschreiben ist. Alkohol zeigt nur geringe Auflösungskraft auf die Cacaobutter, nimmt aber einen krystallisirbaren neutralen Stoff daraus auf; Äther bewirkt aber schon in der Kälte eine vollständige Auflösung derselben, desgleichen auch Terpentinöl, jedoch langsamer. Mit Ätznatronlauge liefert die Cacaobutter eine gute, feste Seife. Wird die durch Behandlung der Cacaobutter mit Alkohol gewonnene Substanz verseift, so entsteht eine eigenthümliche fettige Säure, die durch salpetrige Salpetersäure in eine andere neutrale fettige Säure übergeht, welche durch Verseifung wieder eine andere fettige Säure darbietet. Eine Verfälschung der Cacaobutter mit Thierfett, z. B. Hirschtalg, Rindermark u. dgl., verräth schon der Geschmack, dem das eigne kühlende der ächten fehlt, die blassere Farbe, die mindere Festigkeit, der unreine Bruch, und selbst, wenn sie nur einige Zeit gelegen hat, der unverkennbare talgartig ranzige Geruch, welcher selbst bei veralteter und durch langes Liegen so weiß wie Talg gewordener ächter Cacaobutter nicht zu bemerken ist.

Die Galambutter aus Afrika von den Früchten von Bassia longifolia kommend, ist weiß oder röthlich, fest, von Cacaogeruch. Von den thierischen fetten Ölen sind folgende in den Apotheken zu finden:

Oleum ovorum. Eieröl. Zur Darstellung dieses Öls werden Hühnereier hart gekocht, von den Schalen und dem Weißen gereinigt, und der Dotter in einem Kessel über gelindem Feuer mit einem hölzernen Pistill so lange gerührt, bis alle Feuchtigkeit verdunstet ist und etwas von demselben, zwischen den Fingern oder einem leinenen Läppchen gedrückt, Öl auszuschwitzen anfängt, wobei jedoch darauf zu sehen ist, daß die Masse nicht ganz flüssig wird. Letztere wird dann in ein leinenes Säckchen gethan und in der erwärmten Presse gelinde gepreßt. 60 Eidotter wiegen etwas über 58 Unzen und geben durchs Auspressen an 4 Unzen Öl. Wittstein (B. R. 7. B. S. 222) empfiehlt, das erwärmte Eigelb auf einen in der ebenfalls erwärmten Presse ausgebreiteten Bogen Fließpapier zu schütten, den Bogen gehörig zusammenzulegen und möglichst langsam auszupressen. Dasselbe besitzt die röthlichgelbe Farbe des Eidotters, ist bei gewöhnlicher Temperatur dicklich undurchsichtig, erwärmt etwas flüssig, geschmacklos, eigenartig riechend, und unter allen fetten Ölen beinahe am schnellsten ranzig werdend, daher es auch nicht auf lange Zeit vorräthig gehalten werden darf. Es besteht aus 8 Th. Stearin und 27 Th. Elain, enthält auch noch etwas Cholestearin beigemengt. In Äther löst sich das Öl bis auf einen geringen Rückstand Fett auf. Kochender Alkohol nimmt es gleichfalls auf; es scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus. Der Rückstand vom Pressen des Öls besteht größtentheils aus geronnenem Eiweißstoff und kann keine weitere Anwendung finden. Mit der Zeit verliert das Eieröl die Farbe; Verfälschung durch ein anderes fettes Öl giebt die

Digitized by Google

hellere Farbe und dünnere Consistenz zu erkennen. Ein aus weißem Wachs und Mandelöl nachgekünsteltes Produkt hat nicht den eigenthümlichen Geruch und löst sich auch nicht hell in Äther auf.

Das Eieröl läßt sich auch mittelst Äther aus dem Eidotter ausscheiden. Das zweckmäßigste Verfahren hierbei besteht darin, daß man auf **6** Eidotter, die in der Wärme des Wasserdampfbades unter Umrühren zur Verjagung der Feuchtigkeit so lange erhitzt wurden, bis sie alle Wässerigkeit verloren hatten und eine bröckliche Masse darstellten, **2** Unzen Äther nimmt, und damit die entwässerte Dotter in einem Glase übergießt. Man schüttelt das Ganze zuweilen durch einander und läßt es so länger stehen; der Äther, bald eine goldgelbe Farbe annehmend, wird nach **3** bis **4** Tagen von der jetzt weiß gewordenen Dotter abgegossen und in einer Retorte abdestillirt, wo das Öl mit Spuren Äthers und etwas Eiweiß zurückbleibt. Diesen Rückstand behandelt man mit kochendem Alkohol, filtrirt heiß, wobei auf dem Filtrum das Eiweiß zurückbleibt, und läßt das Filtrat erkalten. Das Öl scheidet sich am Boden des Gefäßes aus, das man in einer Glas- oder Porcellanschale im Wasserbade unter anhaltendem Umrühren erhitzt, um die letzten Antheile Äthers, Alkohols und Wassers zu verjagen, worauf man es, sollte es sich nicht völlig in Äther auflösen, durch Papier filtrirt. Man kann auch frische Eidotter anwenden und **64** derselben (**1000** Gramm.) mit **2500** Gramm. Wasser zusammenrühren, das Gemenge in einer Flasche mit **750** Gr. Äther übergießen, es von Zeit zu Zeit tüchtig umschütteln und dann der Ruhe überlassen. Der Äther, das Öl aufnehmend, scheidet sich oben ab; unter diesen befindet sich eine dickflüssige, gelbe und ganz unten eine wasserhelle Schicht. Der Äther wird decantirt und aus ihm, wie angegeben, das Öl geschieden. Die mittlere gelbe Schicht, die jetzt so fest ist, daß die unter ihr stehende Flüssigkeit abgegossen werden kann, muß, da sie noch etwas Öl enthält, mit kochendem Alkohol behandelt werden, wobei ihre gelbe Farbe in eine hellere übergeht. Da der zum Auflösen des Oels angewandte Alkohol noch einen, obwohl geringern, Antheil Oel aufgelöst enthält, so kann dieser durch Verdunsten des Alkohols ebenfalls gewonnen werden. Der bei dieser Bereitung verwandte Äther und Alkohol kann durch Destillation wieder gewonnen und zu spätern Bereitungen des Oels wieder verwendet werden. Das mittelst Äther bereitete Oel besitzt den eigenthümlichen Geruch und die Farbe des durch Auspressen gewonnenen, ist jedoch nicht ganz so consistent. In Äther löst es sich vollkommen auf. Man erhält durchschnittlich berechnet aus **6** Eidottern durchs Auspressen nicht mehr als **3** Drachmen, dagegen auf dem anderen Weg mittelst Äther ½ Unze Oel gewonnen wird.

Oleum jecoris Aselli, Leberthran, das Oel aus der Leber des Stockfisches. Zur Bereitung des Leberthrans können alle Arten von Gadus wegen ihrer großen und fetten Leber benutzt werden; er wird jedoch vorzüglich von den an den Küsten von Frankreich, England und Norwegen wohnenden Arten, hauptsächlich von Gadus Morrhua und Molva ge-

Digitized by Google

wonnen. Man unterscheidet weißen oder blanken Berger Leberthran und den braunen Leberthran. Ersterer fließt von selbst aus der der Sonne ausgesetzten Leber, hat eine hellgoldgelbe Farbe, einen nur schwachen thranartigen Geruch, die Consistenz des frischen Mohnöls und einen süßlich fetten Geschmack; sein spec. G. ist 0,921. Bei — 13° R. scheidet sich daraus ein festes Fett aus; Lakmus wird von ihm nur schwach geröthet; er löst sich bei + 10° in allen Verhältnissen in Äther; aber Alkohol löst nur wenig davon auf. Dem destillirten Wasser theilt er, öfters damit geschüttelt, einen eckelhaften Geschmack mit und bildet mit Alkalien seifenhafte Gemische. Der braune Leberthran wird durch Fäulniß und Auskochen der Leber gewonnen. Ist nehmlich von derselben der helle Leberthran abgeflossen, so fängt die übrige Lebersubstanz an, in Fäulniß überzugehen, und es scheidet sich jetzt der braune Leberthran aus, von dem eine noch dunkler gefärbte Sorte durchs Auskochen der Leber dargestellt wird. Die Farbe des auf solche Weise erhaltenen Leberthrans ist übrigens sehr verschieden, je nachdem die Leber kürzere oder längere Zeit der Fäulniß oder dem Feuer ausgesetzt war. Der braune Leberthran erscheint im Lichte blaugrün, ist trübe, widerlich thranartig, nach alten, eingesalzenen Fischen riechend und ebenso zuletzt brenzlich bitter schmeckend, von 0,921 sp. G. und trocknet an der Luft, so wie der helle Leberthran, allmählig ein. Im übrigen verhält sich der braune Leberthran dem hellen ziemlich gleich. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß die Bereitungsart des Leberthrans nicht allenthalben auf gleiche Weise geschieht. — Das Aalquappenfett, Ol. Mustelae fluviatilis hepaticum, aus der Leber von Gadus Loda an der Sonne ausgeschmolzen, ist gelblich, schwach nach Thran riechend, und wird äußerlich gegen Hornhautflecken angewendet. Das durch Rösten der Eingeweide des Tourlouru (Cancer ruricola) erhaltene Oel, dessen sich die nackten Neger zu Einreibungen gegen Rheumatismen bedienen, ist braungelb und etwas ranzig.

Der verkäufliche Fischthran oder Fischöl, aus dem Fette der Wallfische, Seehundes u. s. w. ausgeschmolzen, ist bräunlich, dickflüssig, von sehr widrigem Geruch und Geschmack, ungefähr von 0,93 sp. G., aber nicht immer von gleicher Beschaffenheit. Durch lange fortgesetztes Erhitzen wird der Thran schwarz, brenzlich riechend und zähe. Er enthält außer dem gewöhnlichen, verseifbaren, flüssigen und festen Fett auch Delphinfett, welches der Alkohol auszieht, und das dünnflüssig, eigenthümlich riechend, verseifbar ist und dabei eine flüchtige Säure bildet. Der Thran kann durch Thierkohle, Bleichsalze oder verdünnte Schwefelsäure gereinigt werden. Das Aschenfett, Axungia seu Ol. Aschiae von Salmo Thymallus, ist bräunlichgelb, mild, riecht schwach nach Thran und wird gegen kranke Augen bei Thieren sehr häufig und mit gutem Erfolg angewendet. — Das Ochsenklauenöl, durch Kochen der von den hornartigen Theilen befreiten Ochsenfüße mit Wasser und durch Abschöpfen von der Oberfläche erhalten, ist gelblich, geruchlos, sich nur schwierig verdickend und erstarrend, und daher vorzüglich bei mechanischen Arbeiten dienlich. — Das Ameisenöl, welches

Digitized by Google

noch als Volksmittel zuweilen aus den Apotheken verlangt wird, sondert sich auf der Oberfläche der aus den Ameisen gepreßten Flüssigkeit ab, besitzt eine röthlichbraune Farbe, einen durchdringenden unangenehmen, sich aber schon nach einigen Wochen verlierenden Geruch und wird dann völlig durchsichtig und safrangelb. Der Geschmack dieses Öls ist anfangs mild, hinterher kratzend. Es gesteht bei mäßiger Kälte.

Das Fett (Adeps) kommt im Thierreiche vorzüglich im Zellengewebe vor, findet sich aber auch in eigenen Höhlen und Behältern der Organismen, so wie in der Milch der Säugthiere. Es wechselt an Consistenz, Farbe und Geruch nicht nur nach den verschiedenen Thiergattungen, sondern auch nach Alter und Beschaffenheit des Sitzes bei derselben Thierart. Das weichere Fett wird Schmalz, das festere Talg genannt. So wie die Fette in den Thieren vorkommen, sind sie immer mit andern Stoffen z. B. mit Zellgewebe, Blut, Membranen, Lymphgefäßen ꝛc. vermengt. Um sie hievon zu trennen, sondert man sie erst mechanisch von einem Theil der fremden Körper, welche sie enthalten, schneidet dann das Fett in kleine Würfel und bringt es mit wenig Wasser in einem flachen Gefäße bei gelinder Hitze zum schwachen Aufwallen, es darin so lange unterhaltend unter fleißigem Umrühren, bis alles Wasser verdunstet und das geschmolzene Fett wasserhell geworden ist, worauf man es noch heiß durch einen Seiher, grobe Leinwand oder Hanf kolirt. Den Rückstand erhitzt man nochmals mit Zusatz von Wasser, so lange noch Fett ausschmilzt. Der Zusatz von Wasser hat zum Zweck, das Anbrennen des Fetts zu verhindern, kann jedoch bei gehöriger Aufmerksamkeit unterbleiben. Zuletzt kann der Rückstand in einem leinenen Tuch ausgepreßt werden, um das noch darin enthaltene Fett zu gewinnen. Das Wasser muß aber von dem Fett durch gelindes Erhitzen völlig wieder entfernt werden, weil ein Rückstand desselben das Ranzigwerden des Fetts beschleunigen würde. Die Abwesenheit des Wassers läßt sich daran erkennen, daß, wenn man etwas Fett auf glühende Kohlen wirft, dasselbe verbrennt ohne zu knistern. Das Ausschmelzen des Fetts wird befördert, wenn nicht allein das rohe Fett in ganz kleine Stücke zerschnitten worden ist, sondern wenn man auch zugleich durch chemische Mittel die Cohäsion des Zellengewebes zerstört. Ein solches Mittel bietet die Schwefelsäure dar: 100 Theile roher Talg werden mit 30 Th. Wasser, welches mit 1 Th. Vitriolöl angesäuert ist, zuerst durch mehrere Tage macerirt, dann in einem blanken kupfernen Kessel, zur Verhütung des Anbrennens auf einem durchlöcherten Untersatze (falschen Boden) unter beständigem Umrühren ausgeschmolzen, durch einen Durchschlag in eine tiefe hölzerne Bottich geschöpft, nach einiger Ruhe von dem gebildeten Bodensatz abgegossen. Bei dieser Methode wird zugleich der üble Geruch, der sonst mit dem Talgausschmelzen verbunden ist, vermieden. Zur Fabrikation sehr guter Talglichter wird der auf diese Art ausgeschmolzene Talg zerkleinert, mit 30 Pf. Wasser und ½ Pf. Schwefels. (auf 100 Pf. Talg) noch einmal umgeschmolzen, der sich bildende Schaum fleißig abgenommen, dann durch ½ bis ¾ Stunden unter

Digitized by Google

fortwährendem Umrühren im Sieden erhalten, darauf sammt dem Wasser in eine tiefe Bottich geschöpft, hier dem Klären überlassen, nach einigem Erkalten mittelst eines Hebers klar abgezogen, jedoch so, daß noch eine zollhohe Fettschichte auf dem Wasser zurückbleibt, und man sicher ist, kein Wasser mit überzuziehen, weil im letzten Falle die daraus bereiteten Kerzen knistern und spritzen würden. Die Schwefelsäure trägt zur Raffination des Talgs wahrscheinlich auf dieselbe Art, wie zu jener der fetten Pflanzenöle bei. Das Fett ist im reinen Zustande weiß, geruchlos, oder hat doch nur einen schwachen, ihm eigenthümlichen Geruch und einen milden Geschmack. Erscheint das Fett gefärbt, so ist es mit einer färbenden Substanz verunreinigt. Manches Fett enthält auch freie flüchtige Säuren, die ihm einen besondern Geruch ertheilen. Es ist leichter als Wasser; die verschiedenen Fettarten schmelzen aber nicht bei gleichem Wärmegrad. An der Luft trocknet es nicht aus, wird aber, gleich den fetten Ölen, unter Sauerstoffabsorption ranzig. Wird ranziges Fett mit einer wässerigen Lösung von Bleichkalk mazerirt, so verliert es zwar den ranzigen Geruch und Geschmack, erleidet dabei aber eine theilweise Verseifung. Da die ranzige Beschaffenheit doch eigentlich auf der Entwicklung von Fettsäure zu beruhen scheint, und durch Sättigung dieser letztern mittelst einer Basis weggenommen werden kann, so möchte diese Wirkung auch dem Kalkwasser, welches eine solche Lösung enthält, und nicht bloß dem Bleichkalk zuzuschreiben seyn. Ein von den Fettsäuren völlig freies Fett wird erhalten, wenn man eine Lösung von 1 Theil krystallisirtem kohlens. Natrum in 4 Th. Wasser mit 8 Theilen Fett in einem zinnernen Kessel einige Zeit unter Umrühren kocht, bis der Seifengeruch erscheint; jetzt gieße man 16 Th. heißes destill. Wasser zu, erhitze aufs neue bis zum Kochen und lasse dann ruhig stestehen. Das oben aufschwimmende blendend weiße Fett trenne man von dem Seifenwasser, wasche es gut mit Wasser aus und suche durch gelindes Zerfließen und langsames Erkaltenlassen das Wasser so viel als möglich zu entfernen. Das erhaltene Fett ist vollkommen säurefrei. In ihrem übrigen Verhalten kommen die Fette im Allgemeinen mit den fetten Ölen überein und sind gleich diesen aus einem flüssigen und festen Fett zusammengesetzt. Die Elemente des Fetts sind Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff. Die festen Fette enthalten mehr Kohlenstoff und weniger Sauerstoff als die flüssigen, daher erstere besser zum Brennen dienen. Ungeachtet die Salze keine merkliche Einwirkung auf das Fett äußern, so dient das Kochsalz doch dazu, es gegen das Verderben und Ranzigwerden zu schützen. Die Fette werden in verseifbares und in nicht verseifbares Fett eingetheilt.

Im pharmaceutischer Hinsicht sind nachstehende verseifbare Fette näher zu betrachten.

Adeps suillus. Schweinefett. Es ist von weißer Farbe, körnig, besitzt Salbenconsistenz, zerfließt zwischen den Fingern, riecht schwach, außer beim Erhitzen mit Wasser, hat einen angenehmen milden Geschmack, wird aber mit der Zeit übelriechend, nimmt der Luft und dem Lichte ausgesetzt eine gelbe Farbe an und bekommt dann einen ranzigen Geruch, so wie einen kratzen-

Digitized by Google

den Geschmack. Diese Veränderung erfolgt um so schneller, je stärker die Hitze war, bei der es ausgeschmolzen wurde. Es besteht aus 38 festem und 62 flüssigem Fett, enthält aber außerdem noch einen nach Galle riechenden und einen gelbfärbenden Stoff, Kochsalz und essigs. Natrum. Lecanu (Journ. d. Pharm. 1834. Janv. S. 52) fand noch in dem Schweinefett und Schöpstalg einen besondern Stoff von fester Beschaffenheit, der bei 62° schmilzt, sich im kalten Äther auflöst und mithin vom Stearin wesentlich verschieden ist. Das flüssige Schweinefett löst Phosphor auf, der sich in dieser Lösung aber schnell in phosphorige und später in Phosphor-Säure verwandelt, den Schwefel löst es zwar ebenfalls auf, ohne daß sich derselbe oxydirt. Mit Natrum bildet es eine weiße, geruchlose, feste Seife. Bei der trocknen Destillation liefert es dieselben Produkte, als die fetten Öle; die dabei übergehende, sehr flüchtige Flüssigkeit, wirkt äußerst heftig auf den thierischen Organismus, besonders wenn sie in die Lungen kommt. Das Schweinefett ist in steinzeugenen, nicht aber in kupfernen oder messingenen Gefäßen aufzubewahren, aus welchen letztern es allmählig etwas Kupfer auflöst und eine grünliche Farbe annimmt. Ranzig gewordenes Fett ist zum Arzneigebrauch untauglich.

Axungia canis. Hundefett. Dieses Fett besitzt eine bräunlichweiße Farbe, einen schwachen fettartigen Geruch und bei mittlerer Temperatur die Consistenz des Gänseschmalzes. Bei + 7 R. erlangt es die Consistenz des Schweinefetts und wird rein weiß. Bei + 18° R. fängt es an zu schmelzen, ist bei 29° vollkommen flüssig und wird durch gelinde Abkühlung bei + 8 dickflüssig, bleibt jedoch bei 7° noch klar wie Wasser. Durch den Einfluß des Lichts erlangt es eine blendend weiße Farbe. Bei seiner Verseifung trennt sich das Olein sehr leicht vom Stearin und schwimmt auf dem gebildeten Seifenleim. Die mit diesem Fett bereitete Natrumseife ist frisch schneeweiß und sehr hart, nimmt aber mit der Zeit eine grünlichweiße Farbe an und verhärtet dergestalt, daß sie sich unter dem Fingernagel abblättert.

Axungia Leporis. Hasenfett. Es ist honig- oder dottergelb, riecht nach Leinölfirniß, ist dickflüssig und krümmlich, trennt sich bei + 7° R. in zwei ungleiche Schichten, wovon die obere wie dicker Honig aussieht, die untere aber eine grießliche Beschaffenheit zeigt. Es trocknet an der Luft aus, sich mit einer harten durchsichtigen gelben Haut überziehend, ist bei + 47 ganz flüssig und verseift sich nur schwer unter Ausscheidung eines braunen Harzes. Es liefert eine gelbliche, lockere, harte, sehr wenig riechende Natrumseife.

Axungia Taxi. Dachsfett. Das Dachsfett ist von gelblichweißer Farbe, nach Gänseschmalz riechend, flüssig wie Öl, mit grießlichen Körnern; bei + 7 zwar noch an der Oberfläche flüssig, jedoch nach unten zu consistenter, salbenähnlich und weiß werdend. Bei + 31 ist es vollkommen flüssig und liefert eine ungemein schöne blendend weiße Natrumseife, die ganz das Ansehen einer gut bereiteten Medicinalseife besitzt.

Digitized by Google

Axungia Anseris. Gänsefett. Es ist schwach gelblich gefärbt, von eigenem Geruch und fühlt sich zart an. Es gibt, mit Bleiglätte gekocht, ein vorzüglich schönes Bleipflaster.

Axungia Equi. Pferdeschmalz. Es ist bräunlich, von der Consistenz des dicken Terpentins, bei + 38° R. flüssig und gibt mit Natrum eine harte Seife. — Das Kammfett, Pferdehalsfett, ist blendend weiß, fester als das Schweineschmalz, besteht aus 75 Olein und 25 Stearin, schmilzt bei + 48 vollkommen und liefert mit Natrum eine gelbliche, weiche Seife. — Das Pferdemark (aus den Knochen) hat ganz die Farbe des gelben Wachses, eine salbenartige Consistenz, verhärtet an der Luft, fängt erst bei 52° R. an zu schmelzen, ist bei 67° R. dickflüssig wie Syrup und liefert eine sehr leichte, schön weiße, geruchlose und harte Natrumseife, die aber mit der Zeit eine große Härte erlangt.

Axungia medullae Bovis. Ochsenmarkfett. Es wird durch Auslassen des Ochsenmarkes gewonnen. Seine Farbe ist gelblichweiß; es ist ziemlich hart, brüchig, in der Hand schmelzend, von eigenthümlichem Geruch und mildem Geschmack; man benutzt es zu feinen Salben und Pomaden.

Butyrum vaccinum. Butter. Die Butter ist in der Milch schon gebildet enthalten und wird aus ihr, wie oben bei dem Artikel Lac angegeben worden ist, dargestellt. Sie hat nach der, größtentheils von der Jahreszeit und Gegend abhängigen, Nahrung der Kühe mehr oder weniger Consistenz, Farbe, wie auch einen mehr oder minder angenehmen Geschmack und Geruch. Bei der mittlern Temperatur ist sie weich, salbenartig und zart anzufühlen. Von der anhängenden Buttermilch reinigt man sie durch Schmelzen bei 60° in einem hohen Gefäße, wo allmählig die Buttermilch auf dem Boden sich ansammelt und die Butter obenaufschwimmt. Letztere wird abgegossen und auf ein in der Wärme befindliches Filter gebracht, das Filtrat darauf mit bis zu 40° erwärmtem Wasser geschüttelt und die Butter, wenn sie sich vom Wasser durch Ruhe geschieden hat, abermals filtrirt, wo sie dann als rein anzusehen ist. Die so gereinigte Butter ist gelb und hat den Geruch nach mit Butter gebratenen Kartoffeln. Bei 40 C. schmilzt sie vollkommen, wird sie dann bei + 17 sich selbst überlassen, so sondert sich ein flüssiger Theil von einem in dicken Körnern krystallisirten Fett. Sie röthet Lakmus. 100 kochender Alkohol von 0,82 lösen 3,46 Butter. Mit Natrum giebt sie eine weiße feste Seife von butterartigem Geruch. Die Butter enthält außer Olein und Stearin noch ein anderes flüssiges Oel (Butyrin), dann aber nach Chevreul auch noch eine freie Säure (Buttersäure), zwei andere Säuren (Caproinsäure und Caprins.), orangegelben Farbstoff und ein besonderes aromatisches Princip. Das Verhältniß von flüssiger und fester Materie ist in der Butter jedoch ausnehmend verschieden nach der Jahreszeit, denn Sommerbutter aus den Voghesen enthielt nach Braconnot 60 ölartige Materie (Olein mit Butyrin), dagegen Winterbutter bei gleicher Behandlung nur 35 ölige Theile lieferte. Das Stearin der Butter ist glänzend

Digitized by Google

weiß, aus ganz kleinen, perlmutterglänzenden, verworren kryſtalliſirten Nadeln beſtehend. Das Butyrin wird erhalten, wenn man die gereinigte und geſchmolzene Butter einige Tage in einer Temperatur von 19 C. erhält, wodurch ſich Stearin in Körnern, jedoch noch mit den beiden Oelen der Butter verbunden, ausſcheidet; man drückt die körnige Subſtanz mit einem Spatel gegen die Wandungen des Gefäßes, um den öligen Theil abzuſondern, welchen letztern man filtrirt. Da das Butyrin viel leichter in Alkohol auflöslich iſt, als das Olein, ſo wird erſteres geſchieden, wenn man das ölige Gemenge mit gleichviel Alkohol von 0,796 bei 19° C. ſchüttelt oder damit in einem Kolben bei der angegebenen Temperatur digerirt. Nach 24 Stunden wird die alkoholiſche Löſung decantirt, durch Deſtillation vom Alkohol befreit, der ölige Rückſtand durch Digeriren mit kohlenſaurer Bittererde und Waſſer von der freien Säure befreit, die buttterſaure Bittererde haltende Flüſſigkeit abgegoſſen und das mit der überſchüſſigen Bittererde gemengt gebliebene Öl mit kochendem Alkohol ausgezogen, worauf nach Verdampfen des letztern und Filtriren des Rückſtandes das Butyrin, mit noch etwas Olein verbunden, erhalten wird. Das Butyrin iſt bald farblos, bald etwas gelb gefärbt, beſitzt einen Geruch nach heißer Butter, geſteht erſt bei 0, löſt ſich nicht in Waſſer, aber leicht in allen Verhältniſſen in kochendem Alkohol von 0,82, in welcher Löſung es ſchon beim Kochen theilweiſe in Buttersäure verwandelt wird. An der warmen Luft zerſetzt es ſich ebenfalls in Buttersäure, von welcher letzterer auch der Geruch der Butter herrührt, die ſich in kleinen Mengen allmählig aus dem Butyrin erzeugt. Es läßt ſich leicht verſeifen, wobei es außer Glycerin, Ölſäure und Talgſ., auch Butterſ., Caproinſ. und Caprinſ. bildet. Die noch mit Buttermilch vermengte Butter wird leicht rancid. Um ſie vor dieſer Veränderung zu ſchützen, knete man ſie zu Kugeln und thue dieſe in einen Topf, welcher Zuckerſyrup enthält, wo ſie ſich mehrere Wochen lang unverändert aufbewahren läßt. Auch in einem mit Eſſig getränkten Tuche hält ſich die Butter mehrere Monate friſch. — Schon ranzig gewordene Butter kann wieder wohlſchmeckend gemacht werden, wenn man ihr im geſchmolzenen Zuſtande auf jede 10 Pfund 10 Loth grob gepulverte, friſchgebrannte Holzkohle, 1 Loth gepulverte Kreide, 1 Löffel voll Honig und einige gelbe Möhren, in Scheiben geſchnitten, zuſetzt, das Ganze ½ Stunde lang durch einander ſchmilzt und umrührt, den ſich bildenden Schaum öfters abnimmt und dann die flüſſige klare Butter durch einen feinen Durchſchlag oder Sieb von den Kohlen u. ſ. w. trennt. Die ſo behandelte Butter iſt nach dem Erkalten geruchlos und von gutem Geſchmack. — Nach Meyn ſollen zuweilen die Butterhändler zur Gewichtsvermehrung der Butter ſich eines Zuſatzes von Alaun bedienen, da aber eine damit verfälſchte Butter nach Pfaff zwar im erſten Augenblicke ſüßlich, aber hintennach widerlich zuſammenziehend ſchmeckt, ſo vermuthet er, daß die Butterhändler nicht ſowohl den Alaun als vielmehr den Borax dazu anwenden möchten, da deſſen Geſchmack weniger bemerkbar iſt und ſich derſelbe dazu benutzen läßt, größere Quantitäten Waſſer mit der Butter in Verbindung zu bringen. Übrigens

Digitized by Google

würde sich der Alaun außer durch den Geschmack auch dadurch erkennen lassen, daß das mit der Butter gekochte Wasser nach dem Filtriren die Lakmustinktur röthet und auf Zusatz von Ätzlauge Alaunerde in Flocken fallen läßt. Der Borax aber ist daran zu erkennen, daß, wenn die Flüssigkeit abgedampft wird, ein Rückstand bleibt, der nach vorherigem Zufügen von Schwefelsäure, dem darüber angezündeten Alkohol eine grüne Farbe ertheilt.

Von den thierischen Talgarten sind der Ochsentalg, Hammeltalg und Hirschtalg in den Apotheken aufgenommen. Die Talgarten haben sehr große Ähnlichkeit unter einander; sie enthalten gegen ⅔ festes Fett (Stearin und Margarin), dann außer einem Antheil Olein noch ein eigenthümlich riechendes Fett (Hircine), nebst etwas freier Hircinsäure. Sie werden allmählig an der Luft ranzid und geben mit Natrum feste Seifen. Der Talg von im Sommer geschlachteten Thieren enthält mehr festes Fett als der Talg von den im Winter getödteten.

Der Ochsentalg (Sevum bovinum) ist blaßgelb, nur schwach riechend und 100 Th. Alkohol lösen kochend 2,32 davon auf.

Der Hammeltalg (Sevum ovillum) ist fester und weißer als der vorige, frisch geruchlos, aber bald einen schwachen Talglichtgeruch annehmend und dann Lakmus röthend. In diesem Zustande giebt er an kochendes Wasser eine Säure und eine den Bleizucker fällende, auch in Alkohol lösliche Materie ab, worauf der ausgekochte Talg nicht mehr ranzig schmeckt, aber fester geworden ist. In 44 Th. kochendem Alkohol ist er löslich.

Der Hirschtalg (Sevum cervinum) kommt dem Hammeltalg fast ganz gleich, enthält aber mehr Margarin als Stearin, und läßt sich durch Alkohol von 0,815 sp. G. bei + 14° R. in diese Stoffe und in Olein zerlegen.

Nicht verseifbare Fette sind: das Gallenfett (Cholesterin), welches in den menschlichen Gallensteinen, in der Galle, im Eigelb, im Gehirn, im Moschus, in mehreren thierischen Se- und Excretionen, und im Hirschhornöl oder Thiertheer vorkommt. Es scheidet sich ferner öfters an Präparaten mancher organischen Theile, die in Alkohol aufbewahrt werden, krystallinisch aus. Aus den Gallensteinen wird es erhalten, wenn man diese, nach zuvorigem Waschen mit Wasser, in kochendem Alkohol auflöst, die Auflösung noch heiß filtrirt, wo das Gallenfett beim Erkalten herauskrystallisirt. Es erscheint in concentrischen, zarten, weißen, perlmutterglänzenden, dem Asbest ähnlichen Strahlen und Blättern, die noch 5,1 PC. des Lösungsmittels enthalten, etwas über 85° R. schmelzen, in höherer Temperatur unverändert destilliren und das kohlenstoffreichste Fett (es besteht nehmlich aus 85,09 Kohlenstoff, 11,89 Wasserstoff und 3,03 Sauerstoff) darstellt. In Wasser ist es unlöslich, kaum löslich in kaltem Alkohol, aber löslich in 9 Th. kochendem Alkohol von 0,840 und in 5 Th. kochendem Alkohol von 0,816 spec. Gew. Kalter Äther löst es nur langsam, heißer schneller auf; Terpentinöl zeigt nur in der Siedhitze einige Wirkung auf das Gallenfett; fette Öle lösen es aber auf. Durch Salpetersäure wird es unter rothgelber Färbung in Cholesterinsäure verwandelt. — Das Amberfett (Ambrein), welches

Digitized by Google

dem Cholesterin sehr ähnlich ist, macht die Hauptmasse der grauen Ambra aus und wird erhalten, wenn man den Amber mit Alkohol kocht, wo es aus der filtrirten Lösung beim Erkalten in zarten, glänzend weißen Nadeln herauskrystallisirt. Bei + 30° R. schmilzt es, wird beim Erkalten wachsartig, knetbar und zugleich klebend; in Alkohol und Äther ist es leichter löslich, als das vorige, und wird auch von fetten und ätherischen Ölen aufgelöst. Mit concentrirter Salpetersäure bildet das Amberfett einen klumpigen Teig, löst sich dann beim Erhitzen und verwandelt sich in Amberfettsäure, die mit der Cholesterinsäure identisch ist. — Das Castorin wird nach Bizio durch Behandeln des zerkleinerten Biebergeils mit kochendem Alkohol von 0,85 sp. G. beim Erkalten der noch heiß filtrirten Lösung in Krystallen erhalten, die durch nochmaliges Umkrystallisiren zu reinigen sind. Es erscheint dann in büschelförmig vereinigten weißen oder gelblichen vierseitigen Säulchen, die anfangs geschmacklos, dann kratzend schmeckend, geruchlos, (oder nur schwach wachsartig riechen), leicht schmelzbar und nur zum Theil ohne Zersetzung flüchtig sind. Kaltes Wasser hat keine Wirkung darauf, siedendes löst zwar etwas auf, das Aufgelöste scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus. Gewöhnlicher Alkohol und Äther zeigen in der Kälte sehr wenig Wirkung darauf, beim Erhitzen lösen sie es aber auf; es scheidet sich jedoch beim Erkalten in dicken gallertartigen und feinfaserigen Flocken größtentheils wieder aus. Salpetersäure verwandelt es in Castorinsäure. — Das Gehirnfett hat man bisher als aus 2 Arten Fett bestehend angesehen; das eine, Cerebrin genannt, erscheint in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, das andere, mit dem Namen Gehirnwachs bezeichnet, ist pulverförmig, wachsartig.

Couerbe will aber in der Gehirnmasse nebst Cholesterin noch 4 besondere Fettarten gefunden haben.

Wenn man fette Öle mit einer schleim- oder eiweißhaltigen, wässerigen Flüssigkeit innigst zusammenreibt, so entsteht ein milchartiges, inniges Gemenge, die Emulsion (Emulsio). Die Bereitung der Emulsion kann auf verschiedene Weise geschehen; es wird nehmlich entweder arabisches Gummi und Wasser zu einem dicken Schleim angerieben, dann das Öl in kleinen Mengen nach und nach darunter gerührt und Alles so lange zusammengerieben, bis keine öligen Theile mehr zu bemerken sind, worauf man das übrige Wasser allmählig zusetzt; oder man thut Öl und Gummipulver zugleich in den Mörser, rührt beides sanft untereinander und reibt hierauf das Wasser nach und nach darunter; oder man vermischt das Öl vorher mit seinem gleichen Gewicht Wasser, gießt die Mischung auf das in dem Mörser befindliche Gummipulver, rührt alles gut durcheinander, bis keine öligen Theile mehr zu bemerken sind, und setzt dann die vorgeschriebene Menge Wasser in kleinen Portionen unter fleißigem Reiben hinzu. Eben so werden Harze und Balsame mit Gummi, Eidotter und Zucker u. s. w. zu Emulsionen abgerieben, auch der Kampher (vorher mit einigen Tropfen Alkohol oder Öl zerrieben) am besten auf diese Weise mit Flüssigkeiten verbunden. Bei den Gummiharzen, wie z. B. Ammoniak, Galbanum, Teufelsdreck, ist ein Zwischenmittel

Digitized by Google

nicht nöthig, da sie durch bloßes Anreiben mit Wasser allein in einen milchartigen Zustand versetzt werden können. Der Samenmilch ist schon oben (s. Lac) gedacht worden.

Olea cocta. Gekochte Oele.

Die fetten Oele sind ein Auflösungsmittel für die in den Pflanzen enthaltenen öligen, wachsartigen, harzigen und färbenden Theile, wenn sie damit gekocht, oder wenn jene Stoffe mit dem Oel heiß infundirt werden. Im ersten Fall entstehen die gekochten, im zweiten Fall aber die infundirten Oele. Zu den erstern wird 1 Theil einer frischen und zerschnittenen Pflanze mit 2 bis 3 Theilen Baumöl bei gelindem Feuer so lange gekocht, bis alle wässerige Feuchtigkeit verdunstet ist, die Pflanzentheile brüchig geworden sind, und ein Tropfen des Oels, auf eine glühende Kohle getröpfelt, nicht mehr knistert. Dann wird das Oel durch ein dichtes leinenes Tuch gegossen, der Rückstand aber ausgepreßt, und das Ganze, nachdem man es durch Abgießen vom Bodensatze geklärt hat, in verschlossenen Gefäßen an einem kühlen Orte aufbewahrt. Diese Oele besitzen indessen nur wenig Heilkräfte, da die wirksamen riechenden Theile während dem Kochen größtentheils verloren gehen und werden sie nicht bis zum völligen Verschwinden aller Feuchtigkeit gekocht, so bekommen sie ein schmutziges trübes Ansehen und nehmen durch die dabei gebliebene Feuchtigkeit sehr bald einen widrigen ranzigen Geruch an. Ein länger fortgesetztes Kochen, als zur Verdampfung der Feuchtigkeit nöthig ist, verkohlt die Pflanzensubstanz völlig, wodurch die Oele nicht allein mißfarbig werden, sondern auch wohl, wie mehrmals beobachtet worden ist, durch Selbstentzündung in Flamme gerathen sind. Die gekochten Oele sind übrigens dem Ranzigwerden noch mehr ausgesetzt, als die gewöhnlichen Oele, besonders dann, wenn sie in nicht gut verschlossenen Gefäßen und nicht an einem kalten Ort aufbewahrt werden.

Man hat daher an die Stelle der gekochten Oele die durch Aufguß und Digestion in mäßiger Wärme bereiteten infundirten Oele (Olea infusa) zu setzen gesucht. Bei Bereitung derselben nimmt man einen Theil der frischen zerschnittenen Pflanze, übergießt sie mit 3 Theilen Baumöl und stellt die Mischung in einem verbundenen Gefäße einige Tage an einen mäßig warmen Ort. Dann wird das Oel ausgepreßt, durchgegossen und an einem kühlen Ort aufbewahrt. Diese Oele sind jedoch dem Verderben und Ranzigwerden noch leichter unterworfen, als die gekochten fetten Oele, wegen der vielen wässerigen Theile, die sie aus den frischen Pflanzentheilen mit aufnehmen. Righini (Pharm. Centr. B. 1835. S. 828) hat daher, wie schon früher Rüde (pharm. Erfahr. Leipz. 1806. S. 154) vorgeschlagen, da, wo die Olea cocta aus ätherisch-öligen Pflanzen dargestellt werden sollen, sie durch unmittelbare Vermischung des ätherischen Oels mit dem Olivenöl darzustellen, wo sie aber aus narkotischen Pflanzen, deren sämmtliche wirksame Theile in dem Succus expressus enthalten sind, bereitet werden müssen, durch Vermischung des durch vorgängige Erhitzung vom Eiweiß und Chlorophyll befrei-

Digitized by Google

ten Succus recens expr. mit dem Oele, vorsichtige Verdampfung des Wassers und Wiederzusatz des gereinigten und gepulverten Chlorophylls zu dem warmen Oele zu bereiten.

Es sind noch folgende gekochte Oele gebräuchlich:

Oleum Absinthii coctum, gekochtes Wermuthöl. Oleum Chamomillae coctum, gekochtes Kamillenöl. Oleum Hyoscyami coctum, gekochtes Bilsenöl und Oleum Hyperici, gekochtes Johanniskrautöl.

Das Oleum Hyperici besitzt, von einem aus den Blumen aufgenommenen Farbstoff, eine rothe Farbe, die oft noch durch Zusatz von Alkannawurzel erhöht wird. Nach Buchner (d. Repert. B. 24. S. 217) läßt sich aus dem Hypericum ein rother Farbstoff darstellen, wenn man die getrockneten, von den Kelchen und Stielen befreiten Blumen zuerst mit Wasser und darauf mit verdünntem Alkohol auszieht, sie trocknet und nun mit Äther übergießt, welcher den Farbstoff auflöst. Nach dem Verdunsten bleibt derselbe als eine blutrothe, mehr oder weniger weiche, harzartige, in dünnen Schichten durchscheinende Masse zurück, die einen gelinden aromatischen, etwas scharfen Geschmack und kamillenähnlichen Hypericum-Geruch besitzt. In Wasser ist er unlöslich, dagegen aber in Äther, absolutem Alkohol, fetten und ätherischen Oelen löslich. Die Lösungen sind mehr oder minder intensiv roth; Alkalien färben ihn grün. Er schmilzt unter 100° C., entzündet sich und brennt unter Zurücklassung einer schwer verbrennlichen Kohle. — Marquart (B. Rep. 4. B. S. 171) erhielt, als er frisch gepflückte Blumen mit Alkohol von 85 pC. extrahirte, eine röthlichgelbe Tinktur, die bei gelindem Verdampfen bei 30°—40° R. einen aus 2 Theilen bestehenden Rückstand hinterließ, dessen eine Parthie rein schwefelgelb war und mehr an dem obern Theil des Gefäßes sich angelegt hatte, während die andere dunkelweinrothe den untern Theil einnahm. Destillirtes Wasser löste diesen rothen Antheil auf, ihn beim Verdunsten als eine extractartige Substanz zurücklassend, die sich in Wasser, aber nicht in absolutem Alkohol, Äther und Ölen auflöste und durch Alkalien grün gefärbt wurde. Der gelbe, in Wasser unlösliche, in Äther, Alkohol, fetten und ätherischen Ölen lösliche Stoff, zeichnet sich besonders durch seine geringe Reaction gegen Alkalien, Bleiessig und seine Blaufärbung mittelst Vitriolöl aus. Beide Stoffe sind in der Pflanze in abgesonderten Organen enthalten. Beide, nach Marquart aus dem Chlorophyll auf entgegengesetztem Wege entstandenen, Stoffe besitzen eine große Neigung sich mit einander zu verbinden, so daß nach dem Trocknen der Blumen, das vorher in der lebenden Pflanze befindliche extractive Roth, harzartig und im Wasser unauflöslich, dagegen in Alkohol, Äther und Ölen auflöslich wird. Dieses Hervortreten des rothen Farbstoffs ist bisweilen so auffallend, daß man in Apotheken die flores hyperici manchmal mehr von rothbrauner statt gelber Farbe antrifft.

Der Farbstoff der Alkannawurzel (Anchusa tinctoria), der durch Ausziehen der mit Wasser vorher erschöpften Wurzel mit kohlens. Alkalien und Fällen der Lösung mit einer S. oder durch Ausziehen des mit Alkohol bereiteten

Digitized by Google

Extracts mit Äther rein darzustellen ist, hat eine dunkelrothe, fast braune Farbe, ist geruch- und geschmacklos, wird in der Wärme leicht weich, schmilzt bei + 48, verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen in violetten, nach Jod riechenden Dämpfen, löst sich in Alkohol, Äther und in fetten Ölen auf, aber nicht in Wasser und theilt jenen Auflösungsmitteln eine sehr schöne, rothe Farbe mit. Mit den Alkalien bildet er auflösliche und unauflösliche Gemische von einer schön blauen Farbe, die durch Säuren wieder roth wird. Durch Zinnsolution wird seine Auflösung in Alkohol karmosinroth, durch Bleizucker blau, durch Eisenvitriol violett gefällt. Auch von Thieren und ihren Theilen, wie z. B. von Regenwürmern, (Oleum lumbricorum), vom Froschleich (Oleum spermatis ranarum) u. s. w. werden gekochte Öle vorräthig gehalten.

Der Schwefel verbindet sich mit den fetten Oelen und Fetten chemisch, wenn er mit denselben in der Hitze behandelt wird. Diese Verbindung heißt einfacher oder fetter Schwefelbalsam (Balsamum sulphuris simplex) oder auch Grundlage für den Schwefelbalsam (Corpus pro balsamo sulphuris). Der officinelle Schwefelbalsam, Oleum lini sulphuratum, wird auf die Weise dargestellt, daß man 4 Theile Leinöl in einer irdenen Pfanne über gelindem Kohlenfeuer bis zum Sieden erhitzt, dann nach und nach in kleinen Portionen und unter beständigem Umrühren 1 Theil fein gepulverten Schwefel hinzusetzt und nun das Ganze so lange in der Hitze erhält, bis aller Schwefel aufgelöst ist und die Auflösung in der Kälte eine klebende gelatinöse Masse von dunkelbrauner Farbe darstellt. Die Vereinigung des Schwefels mit dem Oel erfolgt bei starker Ausdehnung der schmelzenden Masse, so daß sie oft im Augenblick übersteigt, sich entzündet, und die größte Gefahr veranlassen kann. Da zuweilen selbst die, vom Feuer schon entfernte, Mischung noch bis zum Übersteigen aufwallt, sich auch wohl noch entzündet, so muß man zur Vorsorge immer noch ein Gefäß bereit halten, in welches man einen Theil schnell abgießen kann. Geschieht die Entzündung demohnerachtet, so ist das Gefäß sogleich mit einem gut schließenden Deckel zu bedecken und die Fuge mit einem ausgewundenen feuchten Tuch zu umlegen. Man kann sich auch zur Darstellung des Schwefelbalsams eines kupfernen Kessels bedienen; es ist dann aber der Schwefel früher zuzusetzen, ehe das Öl einen bedeutenden Hitzgrad angenommen hat. Wendet man zur Auflösung des Schwefels Baumöl statt Leinöl an, so entsteht Rulands Schwefelbalsam. Werden nach Radig (Archiv. der Pharm. II. 1. S. 15) 1 Theil Schwefel und 6 Th. Oel bei + 15—18 C. in Berührung gestellt, so lösen 100 Theile Oel 0,889 Schwefel auf, ohne daß Oel oder Schwefel eine Veränderung erleidet. Bei Erhöhung der Temp. auf 100 fängt der Schwefel an zu schmelzen, wird bei 115° flüssig und das Oel färbt sich schwach. Bei stärkerer Erhitzung fängt Schwefelwasserstoffgasentwicklung an, und bei 200 bedeckt sich die Oberfläche der nun dunkelhyacinthrothen Flüssigkeit theilweise mit Bläschen. Mit Leinöl wird der nehmliche Erfolg erhalten, jedoch fängt die Gasentbindung erst bei + 180 an. Aus den Versuchen

Digitized by Google

Harff's (am angef. Ort) geht übrigens hervor, daß bei 10° bis 120° R. weder der Schwefel noch das Oel eine chemische Veränderung erfährt, daß der Schwefel sich einfach in dem Oele auflöst und der Überschuß beim Erkalten sich als krystallisirter Schwefel (Schwefelrubin) ausscheidet, daß aber bei 130° R. der Schwefel zersetzend auf das Öl wirkt, daß dann Sauerstoff absorbirt wird und Wasserstoff und Kohlenstoff ausgeschieden werden, die sich im Entstehungsmomente theils unter sich, theils mit Sauerstoff verbinden, wodurch Kohlenwasserstoffgas, Wasser, Schwefelwasserstoffgas und ein ätherisches Öl gebildet werden, unter Ausscheidung einer Quantität Kohle; daß endlich der Schwefel sich in dem so veränderten Öl zu Schwefelbalsam auflöse. Radig sieht den Schwefelbalsam an als aus Schwefelkohlenstoff und verändertem und unverändertem Öl bestehend, welches noch Schwefel aufgelöst enthält. Nach Alex ist der Schwefel im Schwefelbalsam theils mit unzersetztem, theils mit zersetztem Öl verbunden. Eine dem Schwefelbalsam ähnliche Verbindung entsteht, wenn zu einem Pfunde Terpentinöl tropfenweise eine Unze Vitriolöl hinzugesetzt wird.

Der Schwefelbalsam besitzt eine braunrothe Farbe, die Consistenz einer zähen Salbe, wird von Alkohol in der Kälte wenig angegriffen, indem bei anhaltendem Schütteln damit bloß eine trübe Flüssigkeit entsteht, aus der sich der Balsam bald wieder absetzt; löst sich auch beim Kochen nur wenig in Alkohol auf, dagegen aber fast in allen Verhältnissen in Äther zu einer dunkelrothbraunen durchsichtigen Flüssigkeit, welche durch Alkohol getrübt wird. Fette und ätherische Öle lösen den Schwefelbalsam leicht auf; auf Wasser gegossen, sinkt er in demselben zu Boden. Mit gleich viel Ätzlauge in Berührung gestellt, wird der Balsam dick, gelblich und löst sich mit dunkelbrauner Farbe. Beim Kochen dieser Auflösung bildet sich eine zähe, dickliche, schlüpfrig anzufühlende Masse, die mit Wasser behandelt außerordentlich aufquillt und als eine schlüpfrige homogene Gallert erscheint. Diese Schwefelbalsamseife empfiehlt Brandes (d. Arch. 39. S. 77) als äußerliches Mittel gegen die Krätze und andere Hautkrankheiten, zumal sie sich leicht einreiben läßt und nicht unangenehm riecht. Bei der Destillation des Schwefelbalsams entstehen die Produkte der Destillation fetter Körper, zugleich sublimirt etwas Schwefel und Schwefelwasserstoff entweicht als Gas; im Rückstand bleibt eine Verbindung aus Kohle und Schwefel.

An die fetten Oele und Fette reiht sich auch der Wallrath, das Fettwachs und das gewöhnliche Wachs an, die hier ihre Stelle am zweckmäßigsten finden.

Der Wallrath (Sperma ceti) ist eine weiße, feste, brüchige, glänzende, schuppige Masse, welche sich auf dem Schädel des Pottfisches in einem eigenthümlichen Gewebe befindet und von der Haut bedeckt wird. Er ist im lebenden Thier flüssig und erstarrt erst nach dem Tode desselben. Von den anhängenden Oeltheilen wird er durch Auswaschen mit Wasser, Schmelzen, Filtriren und Auspressen gereinigt, dann mit schwacher Ätzlauge kalt mace-

Digitized by Google

rirt, abermals ausgepreßt, abgespühlt und an der Luft getrocknet. Der Wallrath besitzt immer ein krystallinisches Gewebe, fühlt sich sanft und schlüpfrig, aber nicht fettig an. Sein Geruch ist specifisch, jedoch von dem eines ranzigen Oels gänzlich verschieden, sein Geschmack milde und fade. Spec. Gew. bei 12° R. = 0,948. Er besitzt eine größere Härte als der Talg, schmilzt leichter als Wachs, doch etwas schwerer als das gewöhnliche Fett, entzündet sich, auf glühende Kohlen geworfen, mit heller Flamme brennend, ohne zu knistern und ohne einen stinkenden Geruch zu verbreiten. Auf Zeuchen und Tüchern macht der geschmolzene Wallrath keine Fettflecken, sondern läßt sich beim Erkalten als ein staubartiges Pulver leicht wieder davon abbringen. Bei der trocknen Destillation geht er, ohne merklich verändert zu werden, über, und wird nur theilweise in flüssiges, gelbes Oel, Oelsäure, Margarinsäure, Essigsäure und riechende Materie zersetzt. Von kochendem Alkohol wird der Wallrath bis auf einen kleinen Rückstand aufgelöst; leichter erfolgt dessen Auflösung in Äther, so wie in fetten und ätherischen Oelen. Aus seinen Auflösungen krystallisirt er beim Erkalten in glänzenden, silberfarbigen Blättchen, beim schnellen Abkühlen verwandelt sich das Ganze aber in eine feste Masse. Auser der Salpetersäure zeigen die übrigen Säuren wenig Wirkung auf den Wallrath; diese löst ihn, wenn sie concentrirt ist, ruhig auf, und Wasser scheidet ihn aus dieser Auflösung unverändert wieder ab. Der Wallrath ist aus einem festen Fett, das mit nur wenig flüssigem Fett verbunden ist, zusammengesetzt. Ersteres hat den Namen Cetin erhalten und läßt sich rein darstellen, wenn man den Wallrath in kochendem Alkohol auflöst, aus welchem es dann beim Erkalten in zarten, weißen, perlmutterglänzenden Blättchen herauskrystallisirt. Die Cetine ist klingender, glänzender und weniger fett anzufühlen als Wallrath. Die Elemente des Wallraths sind in 100 Th. 81 Kohlenstoff, 13 Wasserstoff und 6 Sauerstoff. Wenn man den Wallrath der Luft längere Zeit aussetzt, so nimmt er eine gelbe Farbe an, wird ranzig, wobei er einen unangenehmen, thranigen Geschmack erhält. Mit den Alkalien gibt er trockne und zerreibliche Seifen, wobei aber nur 61 PC. desselben in Öl- und Margarinsäure, und das übrige in Äthal verwandelt wird. Letzteres ist weiß und durchscheinend, krystallisirt in sternförmig zusammengehäuften Blättchen, ist bei + 50° flüssig, bei dem Siedpunkt des Wassers flüchtig und destillirt unverändert über. Es verbrennt mit sehr heller Flamme, mischt sich mit Alkohol von 0,812 in jedem Verhältniß, wird aber durch Alkalien nicht verändert. Der Wallrath wird auch zuweilen innerlich in Emulsion gegeben und zu diesem Behuf mit Gummi oder Eiergelb abgerieben. Soll er in Pulverform verordnet werden, so ist er vorher mit einigen Tropfen Alkohol zu besprengen, da er sonst nicht fein zerrieben werden kann.

Das Fettwachs (Adipocire), auch Leichenseife genannt, entsteht, wenn Menschen- oder Thier-Leichen längere Zeit in der Erde liegen bleiben oder in durchlöcherten Kasten in fließendem Wasser macerirt werden. Die erste Entdeckung dieser Veränderung der Leichen wurde im Jahr 1786 zu Paris auf dem Kirchhofe des innocens gemacht, wo in einem trocknen Erd-

Digitized by Google

reiche viele Leichname sehr gedrängt zusammengeschichtet lagen. Später machte man dieselbe Beobachtung an mehreren Orten, wo entweder mehrere Leichen in einem Grabe beisammen lagen, oder wo sich der Kirchhof in der Nähe eines Flusses oder in einer niedrigen sumpfigen Gegend befand, so daß das Wasser in die Gräber dringen, und die Einwirkung der Luft auf die Leichen abhalten konnte. Das Fettwachs bildet sich also da, wo Leichen längere Zeit entweder bei geringem Luftdrucke in der Erde, oder im Wasser liegen, in Folge einer eigenthümlichen Zersetzung der weichen Theile, indem sich das gebildete Fettwachs nach Art der fetten Säuren mit Ammoniak verbindet, um eine seifenartige Masse zu bilden, welche mit verschiedenen Salzen, einem gelben Farbstoff und einer thierischen Substanz vermengt bleibt. Das von dem Ammoniak und den Salzen befreite Fettwachs verhält sich ähnlich der Margarinsäure und Stearinsäure. Das Fettwachs bietet jedoch nach dem Alter seiner Entstehung einige Verschiedenheiten dar. Das aus Leichnamen, welche in trocknes Erdreich eingescharrt waren, gebildete, wo durch den Mangel des Zutritts von Luft die Fortschritte der Fäulniß gehindert sind, ähnelt dem Wallrath, mit Ausnahme der leichten Schmelzbarkeit. So war auch das aus Leichen, welche 40 Jahre lang unter der Erde gelegen hatten, entstandene Fettwachs spröder und dichter, als in denen, welche nur 3 bis 5 Jahre alt waren, wo es sich sehr weich und ductil zeigte. Durch Säuren kann das Ammoniak aus dem Fettwachs getrennt werden. In siedendem Alkohol löst es sich in beträchtlicher Menge auf, und beim Erkalten scheidet sich der größere Theil davon wieder aus. Der ausgeschiedene Antheil ist beinahe ganz weiß, während der Alkohol eine gelbliche Farbe von dem aufgelösten Farbstoff angenommen hat. Das durch Einfluß des Wassers aus dem Fleisch entstandene Fettwachs ist weiß, hart, schuppig, talgartig und kann durch Schmelzen, Auswaschen in Chlorwasser und reinem Wasser gereinigt werden, wo es dann größtentheils wohl nur aus Stearin- und Margarinsäure besteht. Seine Entstehung wird dadurch sehr befördert, wenn man es alle 8 Tage aus dem Wasser nimmt und es abwechselnd mit einer gesättigten, wässerigen Kohlensäure und gesättigten Wasserstofflösung besprengt, wodurch die Ammoniakbildung erleichtert und durch diese die Talgsäureerzeugung beschleunigt zu werden scheint. In England soll es nach Lichtenberg (d. Göttingisches Taschenbuch 1795) Fabriken geben, in denen das Fleisch in diese Substanz verwandelt und daraus Lichter bereitet werden sollen, welche sogleich wie eine Wachskerze brennen, indem die zurückgebliebenen faserigen Theile statt eines Dochtes dienen (s. Buchn. Rep. 44. B. S. 12). Eine ähnliche Veränderung erleidet mageres Fleisch, wenn es lange Zeit in verdünnter Salpetersäure geweicht wird. Landerer (am angef. Ort) bereitete Fettwachs aus Ratten, die er, nachdem die Eingeweide herausgenommen worden waren, in einem hölzernen, von allen Seiten durchlöcherten Gefäße der Einwirkung des fließenden Wassers überlassen hatte. Dieses Fettwachs besitzt eine gelblichweiße Farbe, Wachsglanz, einen wachsartigen Geruch und ist durchscheinend wie gebleichtes Wachs. In der Kälte ist es spröde, so daß es sich zu Pul-

Digitized by Google

ver zerreiben läßt. Mit Hülfe eines Dochtes brennt es mit lebhafter Flamme ohne vielen Ruß zu machen, noch einen üblen Geruch zu verbreiten. In kochendem Alkohol löst es sich nach Landerer nur zum Theil auf, nach Müller aber (am angef. Ort S. 27) lösen 2 Theile Alkohol von 96 PC. 1 Th. desselben vollkommen auf; das Lakmuspapier wird von dieser Auflösung geröthet. Kochender Äther nimmt es ebenfalls auf, und mit Chlor in Berührung gebracht, bleicht es sich schnell. Bei + 40° R. schmilzt es, wird aber auch in der Wärme nicht zähe. Mit ätzender Natronlauge gekocht, saponificirt es sich vollständig, ohne daß sich dabei, was merkwürdig erscheint, ein Geruch nach Ammoniak verbreitet; die Seife ist blaßgelb, sehr spröde, vom Wasser wird sie zu einer trüben Flüssigkeit, vom Alkohol aber klar aufgelöst. Hier verdient noch erwähnt zu werden, was Buchner über die Fettwachsbildung in seinem Grundrisse der Chemie 1. B. S. 638 (der ersten Auflage) sagt. Bei der Fettwachsbildung ist nehmlich der Unterschied, worauf v. Hartkol zuerst aufmerksam gemacht hat, ob nehmlich die Leichen entweder unter der Erde bei gehemmtem Luftzutritte, oder im stehenden Wasser, oder endlich unter fließendem Wasser sich befinden, wohl zu merken. In tiefen, trocknen Gräbern oder Grüften, wo mehrere Leichname neben und über einander geschichtet bei gehemmtem Luftzutritte, auch in stehendem Wasser, etwa in einem Weiher, 5 und mehrere Jahre lang liegen bleiben, bildet sich allerdings eine wahre Leichenseife, woraus das Ammoniak mittelst Kali entwickelt werden kann. Allein ganz anders verhält sich die Sache, wenn die Leichname in fließendem Wasser sich befinden, wo nehmlich durch das bewegte und fortwährend sich erneuernde Wasser die Salze nebst dem Ammoniak ausgelaugt werden, oder wo vielleicht die Ammoniakbildung gehindert ist.

Das Wachs (Cera) kommt in seinen meisten Eigenschaften mit den fetten Ölen überein, und unterscheidet sich von den sogenannten Pflanzenbuttern nur wenig. Die Natur bietet uns mehrere Modificationen desselben dar. Das am längsten bekannte und am frühesten untersuchte Wachs ist das Bienenwachs, welches durch die Bienen aus dem Blüthenstaub und andern Theilen vieler Pflanzen gesammelt, in ihren Digestionsorganen besonders zubereitet und zur Zellenbildung verwendet wird. Man gewinnt es aus den Honigwaben durch Auskochen mit Wasser und reinigt es durch mehrmaliges Zerlassen mit heißem Wasser. In diesem Zustande hat es eine mehr oder weniger dunkle, gelbe Farbe, einen angenehmen, honigartigen Geruch, einen schwachen Geschmack, hängt sich beim Kauen nicht an die Zähne an, und hat eine etwas zähe Consistenz. Es schmilzt bei + 48° R., sein spec. Gewicht beträgt 0,960, weshalb es auch auf kaltem Wasser schwimmt, in heißem Wasser aber niedersinkt. Geruch und Farbe des Wachses rühren von fremdartigen Substanzen her, die ihm beigemengt sind. In W. ist es unauflöslich; auch werden seine Eigenschaften beim längern Liegen darin, nicht verändert. Kalter Alkohol äußert fast keine Wirkung auf das Wachs, kochender löst etwa $\frac{1}{10}$ davon auf, beim Erkalten der Auflösung scheidet sich aber der größte

Digitized by Google

Theil aus; das, was in der Auflösung zurückbleibt, fällt bei Zusatz von Wasser gleichfalls nieder. Es ist ein Nichtleiter der Electricität. Durch Einfluß des Lichts bei Gegenwart von Wasser wird es entfärbt (gebleicht), wobei es mehr durchscheinend weiß und härter wird, auch den eigenthümlichen Geruch größtentheils verliert. Zum Bleichen ist ein solches Wachs zu wählen, das nicht fettig, nicht schmierig, und bei dem Ausschmelzen nicht zu stark erhitzt worden ist, und das eine reine gelbe Farbe besitzt. Man schmilzt es bei gelinder Wärme in einem kupfernen, verzinnten Kessel, gießt es in dünnen Fäden auf eine Walze aus, welche wagerecht unter Wasser liegt und sich beständig um ihre Achse dreht, wodurch es in Körner oder Streifen zertheilt wird, und setzt es dann auf einem Rasenplatze, einen Schuh hoch von der Erde über ausgespannte Leinwand ausgebreitet, der freien Luft aus. Hier bleibt es unter von Zeit zu Zeit wiederhohltem, schwachem Begießen mit Wasser so lange der Einwirkung der Sonne und der Kühle der Nacht ausgesetzt, bis es ganz weiß geworden ist. Da das Wachs bei dieser Behandlung sehr trocken und zerreiblich geworden ist, so schmilzt man es mit etwas Talg oder mit etwas venetianischem Terpentin zusammen, um ihm wieder mehr Zusammenhang zu geben, und gießt es in runde Scheiben aus. Das Wachs läßt sich auch durch wässeriges Chlor, oder durch die Mischung zur Bereitung desselben, durch wässerigen Chlorkalk, desgleichen durch Behandlung mit Terpentinöl bleichen, wobei es aber einen unangenehmen Geruch behält. Die von Righini vorgeschlagene Methode, das Wachs mittelst Salpetersäure zu bleichen, fand Meyer nicht anwendbar; denn die Salpetersäure verbindet sich bloß mit dem Farbstoff, ohne ihn fortzuschaffen, so daß Alkalien ihn in aller Lebhaftigkeit wieder hervorrufen. Das Wachs, welches durch Salpetersäure entfärbt worden, erscheint auch niemals rein weiß, sondern immer sehr deutlich grünlich, und beim Brennen als Licht schäumt es stark und stößt starke Salpeterdämpfe aus. Das entfärbte Wachs heißt jetzt weißes Wachs (Cera alba), ist in der Kälte spröde, von splittrigem, nicht krystallinischem Bruch, in dünnen Scheiben durchscheinend, in der Wärme biegsam und zähe und weniger leicht am Feuer schmelzend als das gelbe Wachs. Zwischen den Zähnen gekaut, hängt es nicht an, löst sich aber gleich dem gelben Wachs in kochendem Alkohol auf. Siedender Äther löst sowohl das gelbe als das gebleichte Wachs auf, so wie es auch siedender brenzlicher Essiggeist aufnimmt, aus dem es sich aber beim Erkalten größtentheils wieder ausscheidet. Unter Mitwirkung der Wärme verbindet es sich mit den fetten Ölen, den thierischen Fetten und dem Wallrath in allen Verhältnissen. Diese Zusammensetzungen werden Cerate genannt; ihre Consistenz ist nach Verschiedenheit der Menge Öl, welche man dazu nimmt, verschieden. Auch die flüchtigen Oele lösen es in der Wärme in jedem Verhältnisse auf, jedoch fällt der größte Theil desselben beim Erkalten in weicher Gestalt wieder nieder. Die Auflösung des Wachses in Terpentinöl in dem Verhältnisse von 11 Unzen des letztern und 5 Unzen in gelinder Wärme geschmolzenem, weißen Wachse, gibt einen zur Fresco-Malerei sehr brauchbaren Wachs-Firniß. Die Säu-

Digitized by Google

ren äußern eine nur geringe Einwirkung auf das Wachs; doch wird es durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure zuletzt in Sauerkleesäure und Essigsäure übergeführt. Vitriolöl gibt mit dem Wachs in der Hitze eine dunkelbraune Auflösung, aus welcher Wasser das Wachs mit bräunlicher Farbe und stärker klebend, als zuvor, abscheidet. Da das Wachs der Einwirkung der Säuren so kräftig widersteht, so braucht man dasselbe als Klebwerk, um mit Säuren angefüllte Gefäße zu verschließen; auch überzieht man die Pfropfen mit Wachs, um diese gegen die zerstörende Wirkung der Säuren zu schützen. Phosphor, in flüssiges, weißes Wachs gelegt und geschmolzen, leuchtete nach Pl. Heinrich im Dunkeln sehr schön; auch erhält man ein sehr schönes Lichtphänomen, wenn man Wasser, Wachs und Phosphor zusammen in einem Glase beträchtlich erhitzt. Geschmolzenes Wachs verbindet sich mit dem Schwefel zu einem braunen Balsam von Wachsconsistenz. Die ätzenden, feuerbeständigen Alkalien verbinden sich mit dem Wachs zu einer Seife; es wird aber durch Ätznatrum nur langsam in eine harte Seife verwandelt, die in heißem, natrumhaltigen Wasser, selbst wenn es Kochsalz enthält, löslich ist; die Lösung trübt sich aber beim Erkalten. Mit reinem kalten Wasser gewaschen, bildet die Wachsseife mit heißem Wasser eine milchige Flüssigkeit, welche beim Erkalten schleimig-gallertartig gesteht. In Alkohol, selbst in verdünntem, ist sie leicht löslich; die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem opalisirenden, gallertartigen Magma, welches viel weniger feste Consistenz hat als die aus Talgseife bereitete. Wird die Wachsseife durch Salzsäure zerlegt, so hat die abgeschiedene und mit verdünntem Alkohol gereinigte Wachssubstanz das Ansehen von unverändertem weißem Wachs, ist aber doch zum Theil in Margarinsäure, zum Theil in einem andern Stoff (Cerain) verwandelt worden. In der Wärme wird das Wachs völlig flüssig, bei erhöhter Temperatur geräth es in's Kochen, und der sich davon erhebende Dampf entzündet sich bei Annäherung eines glühenden Körpers und brennt mit heller Flamme. Bei der Destillation in gelinder Hitze liefert es die sogenannte Wachsbutter, nebst einer geringen Menge einer farblosen, wässerigen Flüssigkeit; aus ersterer wird durch wiederholte Rectification das Wachsöl erhalten (S. Ol. dest. Cer. bei den brenzlichen Oelen), das stark kreosothaltig ist.

Das Wachs besteht nach John (chemische Schriften IV. S. 38) aus 2 einfach organischen Produkten, dem Cerin und Myricin, nebst einer riechenden Substanz und ein wenig Fett in nicht immer gleichen Verhältnissen. Das Cerin, welches gewöhnlich $\frac{3}{5}$ des Wachses ausmacht, wird erhalten, wenn man reines gelbliches Wachs zweimal mit dem 10fachen seines Gewichts heißem Alkohol von 36° B. auszieht, die beim Erkalten der Flüssigkeit abgeschiedenen Flocken nochmals in stärkerm Alkohol auflöst und durch Umkrystallisiren reinigt, die erhaltene schneeweiße Masse hierauf zwischen Fließpapier preßt und zuletzt bis zu aufhörendem Gewichtsverlust über dem Wasserbade im Fluß erhält. Es ist von weißer Farbe, mit einem Stich ins Gelbe, an den Kanten durchscheinend, etwas härter als Wachs, zwischen den Zähnen knetbar, doch nur wenig, indem es dabei zerbröckelt, ist fast geruch-

Digitized by Google

los, schmilzt bei + 60° R, löst sich in 10 Th. heißem, absolutem Alkohol, die Lösung scheidet beim Erkalten das Cerin gallertartig aus, indem es in kaltem Alkohol fast unlöslich ist; in Äther ist es leichter löslich. Das Cerin besteht nach Ettling (Annal. d. Pharm. 1832. 2. B. S. 253) aus 78,8642 Kohlenstoff, 13,4887 Wasserstoff, 7,6470 Sauerstoff. Mit Ätzkali gekocht, liefert es eine harte Seife; wird diese getrocknet, fein zerrieben, mit kaltem Alkohol das margarinsaure Kali ausgezogen, der Rückstand erst mit destillirtem, dann mit salzsäurehaltigem und zuletzt wieder mit reinem Wasser ausgekocht, so scheidet sich daraus das schon oben erwähnte Cerain aus, das in heißem Alkohol gelöst, daraus nach dem Erkalten in weißen flockigen Krystallen anschießt. Es stellt dann eine nicht saure, weiße, harte, spröde und brüchige Masse dar von wachsartigem Ansehen, die in siedender Kalilauge nicht schmilzt, in heißem Alkohol schwer löslich ist, bei der Destillation zum Theil in Paraffin, Essigsäure und Öl zerfällt und aus 79,9674 Kohlenstoff, 13,8188 Wasserstoff und 6,2133 Sauerstoff besteht.

Aus dem bei der Bereitung des Cerins gebliebenen Rückstande kann das Myricin dargestellt werden, wenn man denselben noch so lange mit Alkohol auskocht, als dieser davon auflöst, den auf diese Weise erschöpften Rückstand in absolutem Alkohol warm auflöst und die filtrirte Auflösung weiter auf die bei Cerin beschriebene Art behandelt. Das Myricin aus 80,5826 Kohlenstoff, 13,7995 Wasserstoff und 5,6178 Sauerstoff bestehend, ist eine weiße, harte, spröde, an den Kanten durchscheinende Masse von Wachsgeruch, die bei 48° R. schmilzt und in verschlossenen Gefäßen zum Theil unverändert überdestillirt. In Ätzlauge ist es unlöslich. Die elementaren Bestandtheile des gebleichten Wachses sind nach Oppermann: 81,291 Kohlenstoff, 14,073 Wasserstoff und 4,636 Sauerstoff.

Das gelbe Wachs ist mancherlei Verfälschungen unterworfen, als mit Erbsenmehl, Harz, Schwefelpulver, Talg u. s. w.; verdünnter Alkohol zieht das Harz aus, die beiden andern Substanzen setzen sich beim Schmelzen des Wachses ab, der Talg aber ertheilt demselben eine weichere Consistenz, seinen unangenehmen Geruch und die Eigenschaft, bei der trocknen Destillation Thenard'sche Fettsäure zu bilden.

Außer dem Wachs bereiten die Bienen noch eine Substanz, welche Stopfwachs genannt wird. Sie ist von mehr oder weniger dunkler, brauner Farbe, hat bei einer niedrigen Temperatur eine feste Consistenz und ist spröde; bei einer etwas höhern Temperatur ist sie weich und zähe. Ihr Geruch ist aromatisch und angenehm und hat mit dem peruanischen Balsam einige Ähnlichkeit. Das Stopfwachs benutzen die Bienen dazu, um damit den Boden der Bienenstöcke zu belegen, und alle fremdartigen Körper, als Insekten, Würmer u. s. w. zu überziehen.

Mehrere Vegetabilien bieten uns eine dem Bienenwachs ähnliche Substanz dar. Die Oberfläche der Blätter mehrerer Bäume ist mit einer Art Firniß bedeckt, z. B. die des Kohls, des Mohns, der aus Wachs besteht, auch bildet es den Überzug vieler Früchte, z. B. der Pflaumen, Feigen,

Digitized by Google

Weintrauben, Pomeranzen ꝛc., und ist auch im grünen Satzmehl des Sedum acre, des Kohls ꝛc., in den grünen und den reifen Gerstenstengeln, im Mehlthau u. s. w., enthalten. Es läßt sich daraus darstellen, wenn man die zerquetschten Blätter ꝛc. zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol digerirt, so lange, bis jeder in diesen Flüssigkeiten auflösliche Theil ausgezogen worden ist, dann den Rückstand mit 6 Theilen Ätzammoniakflüssigkeit übergießt, damit einige Zeit in Berührung stehen läßt, die Flüssigkeit abfiltrirt und nun derselben unter beständigem Umrühren verdünnte Schwefelsäure so lange zusetzt, bis diese vorwaltet. Der wachsähnliche Stoff fällt als ein gelbes Pulver zu Boden, das man sorgfältig mit Wasser auswäscht und über gelindem Feuer zusammenschmilzt.

Unserm Bienenwachs kommt nach Brandes am nächsten ein aus Cuba nach Europa gekommenes Wachs, das aus 76,65 Cerin, 10,43 Myricin, 9,22 Balsamharz, 3,50 Wasser besteht, und von dem Bienenwachs, außer einem größeren Gehalt an Myricin und Balsamharz und einem geringeren an Cerin, sich auch durch seine braune, schwer zu bleichende Lederfarbe, die, so wie der Bienenwachsgeruch, von Balsamharz herrührt, unterscheidet.

Mehrere Arten von Myrica, als M. cerifera, angustifolia etc. enthalten Wachs, welches aus den Früchten durch Ausdrücken mit der Hand sich als ein weißes Pulver von stärkmehlartigem Ansehen absondert. Um das Wachs aus den Beeren abzuscheiden, werden sie mit Wasser ausgekocht, wo sich das Wachs auf die Oberfläche des Wassers begibt, das man mit einem Löffel abschöpft und durch ein grobes Tuch gießt. Hat man eine hinreichende Quantität davon gewonnen, so schmilzt man es nach dem Trocknen noch einmal, gießt es auf ein Seihtuch und ertheilt ihm die Form von Kuchen. Die Farbe dieses Wachses ist spargelgrün, von einem beigemengten grünen Farbstoff herrührend, der durch Äther entfernt werden kann, sie ist jedoch in verschiedenen Stücken von verschiedener Schattirung; sein spec. Gew. beträgt 1,050; sein Geruch ist aromatisch angenehm, es klebt aber nicht wie Wachs, sondern fühlt sich zart und fettig an wie Talk. Ein wesentlicher Unterschied desselben vom Bienenwachs ist seine namhaft leichtere Schmelzbarkeit, und daß es sich nicht beim Kneten zwischen den Fingern erweicht, sondern zerkrümmelt. Die verschiedenen Arten von vegetabilischem Wachs weichen nicht nur vom Bienenwachs, sondern auch unter sich in manchen Eigenschaften ab, doch zeigt ihr chemisches Verhalten wesentliche Übereinstimmung, wenn auch gleich hierin Modificationen eintreten.

Das in neuerer Zeit im Handel vorkommende Japanische Wachs wird aus den Früchten von Rhus Succedanea gewonnen und aus Ostindien zu uns gebracht. Es kommt dem Bienenwachs sehr nahe, hat eine gelblichweiße Farbe, ist auf der Oberfläche mit matten weißen Punkten und Streifen, wie durch eine Art Verwitterung, bedeckt und von ranciderm Geruch und Geschmack; es nähert sich an Consistenz dem gebleichten Bienenwachs, fühlt sich aber weicher und fettiger an als dieses. In gelinder Wärme wird es zuerst zähe, schmilzt dann bei + 36° R., erstarrt beim langsamen Erkalten

Digitized by Google

wieder, in den vorigen Zustand zurückkehrend, ohne eine körnige Consistenz anzunehmen. Sein spec. Gew. ist 0,97; in kochendem Alkohol und Äther ist es leicht löslich und beim Erkalten erstarrt die alkoholische Solution zu einer sehr weißen feinkörnigen Masse. Mit Alkalien verseift es sich leicht, ohne daß es dabei einen Geruch nach Ammoniak entwickelt. Die mit Natrum gebildete Seife ist fest und löst sich in Wasser leicht zu einer trüben Flüssigkeit, in Alkohol aber vollkommen klar auf. Die mit diesem Wachs verfertigten Kerzen brennen ohne Rauch mit hellleuchtender Flamme. Es darf aber, da es rancide Salben und Pflaster liefert, nicht die Stelle des Bienenwachses vertreten.

Ätherische Oele. (Olea aetherea).

Die ätherischen, flüchtigen, destillirten Öle machen einen nähern Bestandtheil der organischen Körper aus, und sind in vielen Pflanzen und ihren Theilen enthalten; weniger häufig finden sie sich im Thierreich, doch hat man solche in den Ameisen, dem Biebergeil, der Ambra, der stinkenden Flüssigkeit von Viverra putorius aufgefunden. Sie zeichnen sich durch einen durchdringenden, mannigfaltigen Geruch und große Flüchtigkeit aus, indem sie entweder für sich oder durch Vermittlung von Luft, Wasserdunst und gelinder Wärme völlig verdunsten. Diejenigen Pflanzen und Pflanzentheile, die man wegen ihres eigenthümlichen Geruchs und Geschmacks aromatisch nennt, enthalten ätherisches Öl und schon Boerhaave schrieb die Wirksamkeit dieser Pflanzen ihrem Gehalt an demselben zu; sie sind auch durch ihre beständige Verdunstung die Ursache des Geruchs derselben. Doch haben manche organische Körper, z. B. der Moschus, einen sehr starken Geruch, ohne flüchtig zu seyn. Auch giebt es ätherische Oele, deren Auflösung in Wasser nicht den Geruch besitzt, den das Aroma der Pflanzen darbietet, wie es bei den Pomeranzenblüthen der Fall ist, die 2 Oele enthalten, von denen aber nur das eine den Geruch der Blüthen besitzt. Veilchenblüthen, Jasmin ꝛc. besitzen zwar einen starken Geruch, scheinen aber wenig oder kein ätherisches Oel zu enthalten; es ist indessen wahrscheinlich, daß diese Blüthen das Oel, so wie es sich erzeugt, sogleich aushauchen. Boerhaave nahm an, daß alle ätherischen Öle aus zwei näheren Bestandtheilen zusammengesetzt seyen; einem geistigen und höchstflüchtigen, den er Riechstoff oder Pflanzengeist (Spiritus rector, Aroma, Principium odorum) nannte, und einem dicken und harzigen Theil (Materia olei). Dem ersteren, dem Spiritus rector, sollen die Oele ihren Geruch, Geschmack und sonstigen Eigenschaften verdanken, und so wie er aus den Oelen entweicht, bleibt der harzige Stoff als ein geruchloser und unkräftiger Körper zurück. Boerhave glaubte den Spiritus rector abgesondert dargestellt zu haben, indem er das ätherische Oel in Alkohol auflöste und die Auflösung bei einer gelinden Wärme von 100° Fahr. destillirte, wo seiner Ansicht nach der Spiritus rector übergeht und im Destillationsgefäß ein zähes geruchloses Oel zurückbleibt. Auch wenn man ein ätherisches Oel mit Wasser schüttle, werde der Spiritus rector vom Oele getrennt. Diejenigen geruchvollen Pflan-

Digitized by Google

zen, die wie Lilien, Narcissen, Veilchen, kein ätherisches Oel geben, aber ein sehr geruchvolles Wasser liefern, verdankten ihren Geruch bloß dem Spiritus rector. Destillirt man nach Maquer Wasser über geruchvolle Pflanzen bei gelinder Wärme, ohne es ins Sieden zu bringen, so erhält man zwar ein sehr geruchvolles Wasser, aber kein ätherisches Oel, weil in diesem Falle nur der Spir. rector übergeht, das Oel aber zu seiner Verflüchtigung die Siedhitze des Wassers erfordert. Indessen haben Gren, Fourcroy und Saussure gezeigt, daß die reinen ätherischen Oele sich als Ganzes bei Ausschluß der Luft unverändert verflüchtigen, so daß man das Oel mit allen seinen Eigenschaften wieder erhalten kann, und daß die Entstehung des Harzes durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft bedingt sey. Die ätherischen Oele sind daher an sich die Träger ihres eigenthümlichen Geruchs, den sie nicht erst durch ein beigemischtes Princip erhalten. Hagen (Lehrb. der Apothekerk. 7. Aufl. S. 368) nimmt jedoch die Existenz des Spir. rector neuerdings in Schutz, so wie auch mehrere französische Chemiker ein eigenthümliches Princip (Aroma) in den riechenden Pflanzen angenommen haben. Da verschiedene Pflanzenstoffe, wie Wollenblumen, Rosen, Holler, scharf getrocknet, fast geruchlos sind, aber an der feuchten Luft wieder Geruch erhalten, so kann man nach Buchner (Repert. XV. S. 37) das Wasser als Vehikel ansehen, durch welches die Oele auf die Geruchsorgane wirken. Robiquet ist der Meinung, daß das Ammoniak das Vehikel sey, durch welches erst das Aroma vieler Pflanzen verflüchtigt werde und Geruch erzeuge.

Die meisten ätherischen Oele finden sich fertig gebildet in der organischen Natur, andere fließen aus Bäumen in Verbindung mit Harzen als sogenannte Balsame aus. Liebig und Wöhler haben ferner bewiesen, daß einige Oele (Bittermandelöl und Senföl) erst durch Berührung des Pflanzenstoffs mit Wasser erzeugt werden.

Die ätherischen Oele finden sich in allen Theilen der Pflanzen, aber bei der einen ist es in diesem, bei der andern in jenem Theil enthalten. Gewisse Pflanzen reichen es aber in allen ihren Theilen dar, wie z. B. der Thymian und die Angelicapflanze, obwohl bei letzterer die Wurzel und der Samen mehr davon enthalten, als die Blätter und Stengel. Dagegen sind in den meisten Pflanzen nur einige Theile mit Oel erfüllt; bei einigen ist es in der Blumenkrone, bei andern in den Samen, bei noch andern in den Blättern, in der Wurzel, in der Rinde enthalten. Bisweilen ist der Fall, daß bei einer und derselben Pflanze verschiedene Theile auch verschiedene Öle enthalten. So enthalten z. B. die Blätter des Pomeranzenbaumes ein andres Öl, als die Blüthen, und diese ein anderes als die Schalen der Früchte. Die Menge des ätherischen Oels ist übrigens in den Pflanzen sehr verschieden, nicht allein bei ungleichen Pflanzen, sondern auch bei einer und derselben Species, je nach dem Standort, der Cultur, dem Alter, dem Klima und dem Boden ihres Standorts. Die Pflanzen geben auch nicht alle Jahre eine gleiche Menge ätherisches Öl, sondern man bekommt in einem Jahr mehr davon als in einem andern. In den Sommern, wo es stark reg-

Digitized by Google

net, enthalten die Gewächse alle Zeit weniger Öl, als in denen, wo es wärmer ist. Die Menge des ätherischen Öls ist in der Regel dann am größten, wenn die Theile, in welchen dasselbe vorkommt, ihre höchste Ausbildung erlangt haben, und gleichsam auf den höchsten Stufen ihres eigenen Lebens stehen. Die Blumen geben dann das meiste Öl, wenn sie eben aufgeblüht sind; die Blätter, wenn sie völlig ausgewachsen; die Samen und Früchte, wenn sie gehörig reif, und die Wurzeln, ehe die Pflanze sich ganz entwickelt und Stengel, Blätter und Blumen getrieben hat. Manche Wurzeln enthalten jedoch im Herbst das meiste Oel, dagegen in den Wurzeln der Angelica, Imperatoria, Inula es erst im Spätherbst und Winter abgesondert wird. Rinden und Hölzer geben es zu allen Zeiten in gleicher Menge, indeß sind die von jungen und gesunden Bäumen und Sträuchern reicher daran, als die von alten und verdorbenen.

Die Verfahrungsarten, die ätherischen Öle zu gewinnen, lassen sich auf zwei zurückbringen, nehmlich auf das Auspressen und auf die Destillation. Befindet sich das Öl in den Pflanzentheilen in besondern Oelbläschen, die auf der Oberfläche liegen, wie bei den Zitronen, Bergamotten, Pomeranzen, so kann es durch bloßes Ritzen dieser Bläschen und gelindes Pressen erhalten werden. In Italien geschieht dieß durch eine besondere mit Stacheln besetzte Maschine. Auf dieser rollt man die Schalen frischer Zitronen ꝛc. hin und her; das Oel aus den zerrissenen Bläschen ausfließend, sammelt sich in ein unterstehendes Glasgefäß ab. Zur Darstellung der andern ätherischen Oele bedient man sich aber der Destillation mit Wasser und wendet die Pflanzentheile hiezu meistens im trocknen Zustande, einige jedoch auch im frischen oder eingesalzenen Zustande an. Es geht zwar allerdings bei dem Trocknen der Pflanzen etwas Oel verloren, doch hat man bei Anwendung von trocknen oder halbtrocknen Pflanzen den Vortheil, daß man mehr davon ins Destillirgefäß hineinbringen kann und auch ein reineres Oel erhält, weil bei den meisten ganz frischen Pflanzen eine Menge Schleim mit über den Helm steigt, der mit dem Oel zum Theil verbunden ist und sich schwer davon abscheiden läßt. Die zerkleinerten Pflanzentheile werden in einer Destillirblase mit ihrem 8 bis 10fachen Gewicht Wasser übergossen, so daß die Blase nur bis ⅔ angefüllt ist, und nachdem der Helm aufgesetzt, auch die Fugen gehörig verstrichen, und zur Aufnahme des Destillats eine Flasche vorgelegt worden, wird die Destillation durch lebhaftes Feuer schnell in Gang gebracht, (denn erhitzt man die Flüssigkeit langsamer, so verfliegt schon ein Theil des Öls, ehe das Wasser ins Sieden kommt) und dieses dann stets dergestalt unterhalten, daß das Destillat, doch ohne zu dämpfen, ununterbrochen in einem dünnen strohhalmstarken Strahl übergeht. Das ätherische Öl, obwohl minder flüchtig als das Wasser, verdampft jetzt beim Kochen in dem sich bildenden Wasserdampf, und wenn sich dann der aus Wasser und Öl gemengte Dampf im Kühlapparate des Destillationsgefäßes condensirt, so trennen sie sich und das Öl schwimmt auf dem überdestillirten Wasser oder sinkt darin unter. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis sich keine

Digitized by Google

Öltropfen mehr auf dem übergehenden Waſſer zeigen und dieſes nicht mehr nach dem der Deſtillation unterworfenen Körper ſchmeckt, dann das Feuer aus dem Ofen genommen, der Helm aufgeſchlagen, und, wenn die Deſtillation nicht ſogleich mit einer neuen Menge derſelben Subſtanz wiederholt werden ſoll, ſelbiger, ſo wie die Kühlröhre, ſogleich durchs Ausſpühlen mit kochendem Waſſer oder auch etwas Alkohol gereinigt. Während der Deſtillation von ſehr flüſſigen und flüchtigen Ölen muß das Waſſer in den Kühlgefäßen durch fleißiges Erneuern möglichſt kalt erhalten werden, während es bei leicht gerinnenden Ölen lauwarm ſeyn muß, damit ſie ſich nicht in der Röhre anſetzen. Das mitdeſtillirte Waſſer hält noch einen Theil Öl aufgelöſt, wird dann in der Kälte trübe, wo es nicht mehr ſo viel Öl aufgelöſt halten kann und läßt in der Ruhe noch einen Theil Öl ausſcheiden. Da Waſſer, das ſchon mit dem Öl, welches man deſtilliren will, geſchwängert iſt, nichts weiter davon aufnimmt, ſo iſt es vortheilhaft, dieſes ſtatt des gemeinen Waſſers dazu zu nehmen. Zur Deſtillation der ätheriſchen Oele eignet ſich eine Blaſe, die hoch und enge iſt, beſſer als eine gewöhnliche Brandweinblaſe, weil in erſterer um ſo mehr aus gegebenen relativen Mengen von Pflanzenſubſtanz und Waſſer die Menge des überdeſtillirenden Waſſers vermindert und die des Öls vermehrt wird, während aus einer gewöhnlichen Deſtillirblaſe das Waſſer in einem zu großen Verhältniß gegen das Öl überdeſtillirt und folglich mehr Öl in dem Waſſer aufgelöſt bleibt. Hat man eine hinreichende Menge ätheriſches Oel bereitet, ſo kann man das Waſſer der letzten Deſtillation nebſt der unter dem Oel befindlichen ſchleimigen Flüſſigkeit in die vorher gereinigte Blaſe zurückgeben und bei gelinder Deſtillation einen Theil wieder abziehen; aus den erſten übergehenden Unzen erhält man beinahe die ganze Menge des in der ganzen Quantität Waſſer aufgelöſt geweſenen Oels. Um die größtmögliche Menge ätheriſches Oel zu erhalten, muß man das übergegangene Waſſer, beſonders bei Subſtanzen, die ihr Öl feſt gebunden halten, wieder auf die Subſtanz in die Blaſe zurückgießen und aufs Neue abdeſtilliren. Bei einigen Subſtanzen wird nur dann alles Öl gewonnen, wenn man die Deſtillation mit neu aufgegoſſenem Waſſer mehrmals wiederholt, und erſt dann damit aufhört, wenn das Waſſer anfängt, geruchlos überzugehen. Bei harten Körpern, als Hölzern, Rinden, trocknen Wurzeln, iſt eine vorherige Maceration mit Waſſer erforderlich, damit ſie ihr Öl bei der nachherigen Deſtillation leichter fahren laſſen. Die Maceration darf aber nie zu lange fortgeſetzt werden, damit keine Gährung eintritt, wodurch ſonſt die Menge des Öls vermindert wird. Bei ſolchen Ölen, die im Waſſer zu Boden ſinken, iſt es gut, bei ihrer Abſcheidung etwas Kochſalz mit in die Blaſe zu ſchütten, wodurch das Waſſer einen größern Hitzgrad annimmt und dadurch das Überdeſtilliren des Öls befördert wird. Andere Zuſätze, als Pottaſche, Säuren ꝛc., ſind jedoch in der Regel nicht zu empfehlen. So darf man auch nicht zu viel Waſſer bei der Deſtillation in die Blaſe ſchütten, denn ſonſt kann alles Öl von dem Waſſer aufgelöſt werden. Setzt man dagegen zu wenig Waſſer zu, ſo geſchieht es leicht, daß die Pflanzen-

Digitized by Google

stoffe sich an dem Boden festsetzen, anbrennen, und das Destillat dann mit brenzlichem Öl verunreinigt wird.

Bei feinen flüchtigen Ölen, welche zum Übergehen noch nicht den vollen Hitzgrad des kochenden Wassers bedürfen, kann man die bei der Destillation des destillirten Wassers oben S. 387 angegebene Vorrichtung wählen, bei welcher die Substanzen nicht mit dem Wasser selbst in Berührung kommen, sondern nur von den Dünsten des kochenden Wassers durchdrungen werden, die die öligen Theile auflösen und mit überführen. Zur Destillation verschiedener ätherischer Öle und besonders wenn man ohne Unterbrechung größere Quantitäten destilliren will, ist nach Redtel (Erfahr. in der praktischen Pharmac. S. 51) ein kupferner, inwendig verzinnter Behälter, den man anstatt des Helmes auf die Blase setzt, sehr zu empfehlen. Dieser Behälter hat die Form eines Fäßchens, unten einen durchlöcherten Boden und oben einen in die Kühlröhre mündenden, spitz zugehenden Deckel. Auf den durchlöcherten Boden wird ein Stück grobe Leinwand gelegt und dann der Behälter mit der zu destillirenden Substanz angefüllt. Die schlangenförmigen Kühlrohre sind sehr zu empfehlen, da sie mit etwas Alkohol sehr gut gereinigt werden können. Der Vortheil des angegebenen Behälters besteht darin, daß man die Blase ganz mit Wasser anfüllen kann, und wenn die im Behälter befindliche Substanz erschöpft ist, was man an dem gerauch- und geschmacklos destillirenden Wasser sieht, bloß rasch neue Substanz einfüllen darf, ohne erst irgend eine Änderung mit der Blase vornehmen zu dürfen. Auf diese Art lassen sich in einem Tage recht gut sechs Destillationen machen. Als Vorlagen bei der Destillation leichter ätherischer Öle bedient man sich am zweckmäßigsten der sogenannten Florentiner Flaschen, die man, ohne sie luftdicht zu lutiren, anfügt. Es sind dieß konische, oben schmale und am Boden breite Flaschen, die unten zur Seite eine S förmig aufwärts gekrümmte Röhre haben. Sobald sich eine solche Flasche mit dem Destillat bis über die Höhe der Abflußröhre gefüllt hat, fließt das Wasser beständig ab, während sich das Oel in dem obern Theil der Flasche ansammelt. — Um kleine Quantitäten an Harz oder an andere Stoffe sehr innig gebundenen ätherischen Oels abzuscheiden, zieht man die Substanz mit kaltem Alkohol oder Äther aus, überläßt den Auszug bei sehr niederer Temperatur der freiwilligen Verdunstung und destillirt den balsamartigen Rückstand mit Wasser in gelinder Wärme. Robiquet stellt das Arom solcher Blüthen, welches wegen seiner großen Flüchtigkeit und leichten Zerstörbarkeit, wenn es auch ein ätherisches Oel zu seyn scheint, sich doch nicht durch Destillation scheiden läßt, mittelst Äther dar, mit welchem er dergleichen Blüthen im Verdrängungsapparate extrahirt. Man erhält hierbei zwei Flüssigkeitsschichten, eine obere, aus Äther bestehend, welche das Arom enthält, und eine untere wässerig-schleimige, die zu entfernen ist. Aus dem ätherischen Auszug entfernt man den Äther durch gelinde Destillation und scheidet aus der rückständigen Flüssigkeit durch freiwilliges Verdunsten das Oel ab. Besteht der Destillationsrückstand aus einer fetten Substanz und einer Flüssigkeit, so trennt man beide durch Filtriren.

Digitized by Google

Durch Alkohol läßt sich alles Riechende aus dem Fett entfernen, und schüttelt man die wässerige Flüssigkeit mit Äther, so geht alles Arom an denselben über. Robiquet schied mittelst Äther aus der Jonquille ein gelbes, sehr stark riechendes Oel ab. (Ph. Centr. B. 1835. S. 353). Buchner jun. erhielt auf dieselbe Weise aus den Blüthen von Philadelphus coronarius das Arom derselben an Äther gebunden, der beim Verdunsten an der Luft einige goldgelbe Tröpfchen eines ätherischen Oels hinterließ. (Arch. d. Pharm. VIII. S. 70.) Die frischen Blumenblätter solcher Pflanzen, die nur einen geringen Vorrath an ätherischem Oel besitzen, oder aus denen es, so wie es sich durch den Vegetationsproceß erzeugt, sogleich in die Atmosphäre ausdunstet, schichtet man mit einem Zwischenkörper, welcher das ätherische Oel aufnimmt, und aus welchem man es dann abscheiden kann. Hiezu wendet man von fettem Oel durchdrungene Samen, oder in geruchlosem, fettem Oel getränkte, lockere Baumwolle an, indem man die Blumen z. B. Jasminblumen in einem Gefäße mit der Baumwolle schichtet und wenn die Blumen kein Aroma mehr abgeben, sie durch frische ersetzt, dieses Verfahren so lange fortsetzend, bis das fette Oel in der Baumwolle mit dem Geruch der Blumen gehörig angefüllt ist. Hierauf wird entweder die ganze Baumwolle mit Wasser destillirt, oder das fette Oel ausgepreßt und als solches sogleich in Handel gebracht. Bisweilen wird auch bloß ein wohlfeileres, flüchtiges Oel über solche Blumenblätter abgezogen, das dann den Geruch der Blumen annimmt.

Ein anderes Verfahren, den Geruch verschiedener Pflanzenstoffe zu fixiren, deren Gehalt an ätherischem Oel nur gering ist, hat Kunkel angegeben und Kastner (Trommsd. Journ. 16. B. 1 St. S. 74) durch Versuche bestättigt gefunden. Dieses Verfahren gründet sich darauf, daß der Alkohol im Momente seiner Entstehung oftmals weit auflösendere Wirkungen, und überhaupt mehr energische Thätigkeitsverhältnisse gegen andere Substanzen äußert, als wie dieses außerdem der Fall zu seyn pflegt. Kunkel löste gewöhnlichen Hutzucker in Wasser auf, schüttete die Lösung in einen Destillirkolben und setzte ihr, wenn sie noch lauwarm war, die nöthige Quantität Bierhefen zu, um sie in Gährung zu versetzen. So wie diese eintrat, fügte er die Blumen hinzu, rührte alles gut um, lutirte einen passenden Helm darauf, legte eine Vorlage vor, setzte den Kolben in ein erwärmtes Sandbad und fing, sobald die Gährung fast von selbst aufhörte, an, gelindes Destillationsfeuer zu geben. Die gelind destillirte Flüssigkeit der Vorlage stellte den ganz reinen, nach den eingeschütteten Blumen riechenden, Alkohol dar, welcher von dem gleichzeitig mit übergehenden geringen Phlegma nicht getrennt werden durfte.

Die Absonderung der ätherischen Oele vom Wasser läßt sich auf verschiedene Weise bewerkstelligen. Bei denjenigen Oelen, die auf dem Wasser schwimmen, füllt man die zuerst abgenommene Vorlage mit dem in den übrigen erhaltenen Destillat bis an die Mitte des Halses an, bindet sie oben mit Blase zu, setzt sie auf ein mehrfach zusammengelegtes Tuch und bewirkt durch Drehen und behutsames Schütteln derselben, daß die an den Seiten-

Digitized by Google

wänden aufsitzenden Oeltropfen sich mit auf die Oberfläche begeben. (Bei solchen Oelen, die schwerer als das Wasser sind, sammeln sich dieselben hiebei auf dem Boden der Flasche.) Die Flasche bleibt jetzt 24 Stunden an einem kühlen Ort ruhig stehen, damit alles Öl sich gehörig oben auf sammeln kann. Nach der Destillation solcher Oele, die auf dem Wasser schwimmen, beweiset sich in der Getrenntheit ihrer Theile und in ihrer Adhäsivität an die Wände der Vorlage beim Abnehmen und Sammeln derselben eine große Schwierigkeit; besonders bei denen, die, wie Kamillenöl, sehr schleimig sind. Bei diesen Destillationen ist dann vorzüglich die vorbeschriebene Florentiner Flasche sehr gut anzuwenden, in welcher sich bald eine Oeldecke bildet, die immer höher wird. Das sämmtliche Destillat muß diesen Vorrath passiren und das Wasser setzt da jedes, nicht ganz incorporirte Oel-Partikelchen an das bereits abgesonderte Oel ab. Hühnefeld (Journ. f. prakt. Ch. IX. S. 241) bemerkte, daß ein Zusatz von Kochsalz die Ausscheidung des Oels auf dem Wasser sehr befördert. Das aufschwimmende Oel nimmt man, nachdem es mehr oder weniger beträgt, mir einem kleinen porcellainenen Löffelchen oder einer ganz kleinen gläsernen Spritze ab. Beträgt die Menge des Oels nur wenig, so sondert man es mittelst eines baumwollenen Dochtes ab. Man bindet dann ein kleines Gläschen an den Hals des größern Gefäßes so an, daß der Rand seines Halses auf dem Rande des Halses der großen Flasche dicht aufliegt; man taucht nun die Spitze eines dünnen baumwollenen Dochtes in das Oel und läßet das andere Ende desselben in das Gläschen herabhängen. Der Docht wirkt wie ein Heber und wenn alles Oel in das Gläschen herübergetröpfelt ist, wird der Docht herausgenommen und das noch ihm anhängende Oel mit dem Finger ausgedrückt. Größere Quantitäten Oel sondert man mit dem Scheidetrichter ab; man gießt nehmlich Oel und Wasser in diesen, an seiner untern Oeffnung verschlossenen Trichter, läßt das Oel in die Höhe steigen und öffnet dann die Röhre des Trichters, läßt das Wasser ablaufen und hält das Oel im Trichter zurück. Die Absonderung derjenigen ätherischen Oele, welche schwerer als Wasser sind, daher in demselben zu Boden sinken, geschieht ebenfalls durch den Scheidetrichter, wo das Oel aus der Öffnung zuerst abfließt, oder man kann auch dem Wasser ein größere, spec. Schwere dadurch geben, daß man Kochsalz darin auflöst, worauf sich das Öl auf die Oberfläche erhebt und auf eine der vorerwähnten Weisen abgeschieden werden kann. Sehr bequem und mit dem mindesten Verlust läßt sich auch das Öl vom Wasser durch ein, mit Wasser genäßtes, und wieder ausgedrücktes, Filtrum von Löschpapier trennen, worin das Wasser, das man zuvor, so weit es thunlich ist, abgegossen hat, sich einzieht, oder hindurch tröpfelt, und man darf, nachdem es rein abgeflossen ist, den Boden des Filters nur mit einer Nadel durchstechen, und das Öl in ein untergesetztes Glas ablaufen lassen. Immer muß man aber vermeiden, daß das Öl nicht in viele Gefäße komme, weil in jedem etwas hängen bleibt und verloren geht. Hat sich das ätherische Öl von den mit übergerissenen schleimigen Theilen durch Ruhe getrennt, so muß es in einem luftdicht verschlossenen Glase an einem kalten Ort aufbewahrt

Digitized by Google

werden. Zur Aufbewahrung großer Quantitäten von theuren Ölen auf mehrere Jahre, werden in Italien die Öle in Flaschen mit langen dünnen Hälsen gefüllt und am Löthrohre zugeschmolzen. Soll etwas davon herausgenommen werden, so wird die Spitze abgebrochen, und die Flasche wieder zugeschmolzen. Doch lassen sich die Öle auch in gut verkorkten, steinzeugnen Flaschen, deren Mündung mit Gyps übergossen worden, aufheben. Kleinere Quantitäten lassen sich sicherer in mit feinem Kork gut verstopften und mit nasser Blase fest verbundenen oder an der Mündung mit feinem Siegellack überzognen, als in mit eingeschliffenen Stöpseln versehenen Gläsern aufheben. Doch darf der Kork, womit die Gläser verschlossen werden sollen, nicht, wie Einige anrathen, vorher in Wachs oder Talg gekocht seyn, denn sonst würden die Öle verunreinigt werden. Bei dieser Aufbewahrungsart der ätherischen Oele werden sie sich viele Jahre, ohne sich zu verdicken und beträchtlich dunkler zu färben, aufheben lassen.

Die ätherischen Oele sind im Äußern sehr verschieden. Im reinsten Zustande sind sie wohl alle farblos und wasserhell; da es aber schwer hält, sie in diesem reinen Zustande darzustellen, so erscheinen sie meistentheils gefärbt. Wittstock leitet die Farbe von dem Einfluß der Metallwände ab, welchen nachtheiligen Wirkungen dadurch begegnet werden kann, daß man wenig Material auf einmal nimmt, und die Blase durch Nachfüllen immer so voll als möglich erhält, oder durch Anwendung der Dampfdestillation. Gewöhnlich haben sie eine gelbe oder bräunliche Farbe, während andere roth, blau oder grün sind. Die Farbe rührt sehr oft von etwas färbendem Harz her, das bei der Destillation mit übergeht, theils sich aber auch bei Luftzutritt in dem Oel erzeugt. Die seltenere grüne und blaue Farbe ist vielleicht einem eigenthümlichen, flüchtigen Farbstoff zuzuschreiben, da sie oft bei demselben Oele fehlt. Auf die Farbe der ätherischen Oele hat aber auch das Alter der Pflanzen, der Boden, auf dem sie gewachsen sind, so wie das Klima, die Witterung und der Umstand Einfluß, ob man die Pflanzen frisch oder getrocknet zur Destillation anwendet. Das Schaafgarbenöl ist z. B. gelb, wenn die Pflanze auf feuchtem, grün, wenn sie auf fettem, und blau, wenn sie auf sehr dürrem und trocknem Boden gewachsen ist. Die ätherischen Oele unterscheiden sich in Absicht auf ihr eigenthümliches Gewicht, welches zwischen **0,847** und **1,096** fällt, von welchen das erstere, das spec. Gew. des Zitronenöls, und das letztere das des Sassafrasöls ist; (nach neuern Wägungen ist jedoch das spec. Gew. des Sassafrasöls nur **1,084**). Die mehrsten unter ihnen sind jedoch leichter als das Wasser, weßhalb sie auf demselben schwimmen, dagegen andere, wie die aus den gewürzhaften Pflanzen der warmen Länder erhaltenen, mehrentheils im Wasser zu Boden sinken. Die ätherischen Oele sind bei gewöhnlicher Temperatur von dünnflüssiger Consistenz, nur wenige derselben sind dickflüssig oder fest; durch Gefrieren werden sie krystallinisch. Ihr Erstarrungspunkt ist jedoch sehr ungleich; einige gestehen schon bei dem Gefrierpunkt des Wassers, einige bei einer Temperatur unter demselben, und einige mit der Zeit sogar bei gewöhnlicher Lufttemperatur.

Digitized by Google

Die ätherischen Oele unterscheidet man ihrer Zusammensetzung nach in sauerstofffreie und sauerstoffhaltige Oele.

Zu den erstern, den sauerstofffreien Ölen, gehören alle Öle, die aus Pinusarten gewonnen werden und die unter den Namen Terpentinöl, Kienöl und Templinöl im Handel vorkommen, ferner Zitronenöl, Öl aus dem Copaivabalsam, Wachholderbeerenöl, das indifferente Oel des Nelkenöls und das indifferente Oel des Baldrianöls. Alle diese Oele sind leichter als Wasser und besitzen alle einerlei procentige Zusammensetzung. Auf alle diese Oele paßt die Formel 5 At. Kohlenstoff, 8 At. Wasserstoff oder 10 At. Kohlenstoff, 16 At. Wasserstoff. Unter den sauerstofffreien Oelen kommt das Terpentinöl und Copaivabalsamöl in Verbindung mit Harz vor. Das Harz von beiden Oelen hat man so zusammengesetzt gefunden, daß man es als das Oxyd des Oels betrachten kann (10 At. Kohlenst., 16 At. Wasserstoff, 1 At. Sauerstoff). Sonderbar ist die Gleichheit ihrer Zusammensetzung mit dem gewöhnlichen Campher.

Unter den sauerstoffhaltigen Oelen gibt es bis jetzt noch keine Beobachtungen, welche ihre Zusammensetzung mit einander in Beziehung bringen könnte. Viele von diesen Oelen sind Gemenge von zwei unter sich verschiedenen flüchtigen, oder von festen mit flüssigen. Die Zusammensetzung des flüssigen Theils ist unbekannt, denn es gelingt wohl, den festen Theil vollkommen rein zu bekommen, aber zu einer gänzlichen Trennung des festen Oels von dem flüssigen hat man bis jetzt noch kein Mittel.

Die aus flüchtigen Oelen sich scheidenden krystallinischen Stoffe, welche früher alle unter dem Namen Campher oder Stearopten begriffen wurden, theilen Blanchet und Sell in 2 Klassen. Die erste enthält die Stearopten-Arten, diese haben einen zwischen + 7 bis 175° variirenden Schmelzpunkt, einen gewöhnlich höher als 200° steigenden Siedpunkt, lösen sich in Wasser nicht, aber in Alkohol und Äther, fetten und flüchtigen Ölen. Das Stearopten krystallisirt gewöhnlich in ausgezeichneter Form und ist schwerer als das flüssige Öl, aus dem es sich geschieden hat. Manches Stearopten ist geruch- und geschmacklos, reagirt weder sauer noch basisch, verbindet sich weder mit Säuren noch Alkalien, wird auch weder von verdünnten Säuren noch Alkalien verändert und sublimirt in der Wärme ohne Veränderung, während ein anderes den Geruch und Geschmack des ätherischen Öls und sein Verhalten zu Säuren und Alkalien beibehält, und beim gelinden Erwärmen zum Theil unter Ausschluß von Wasser oder bei längerem Stehen unter einigem Luftzutritt wieder bleibend flüssig wird. Das Stearopten kann aus einem erstarrten Öl in der Kälte durch Pressen zwischen Löschpapier geschieden werden, auf dem es zurückbleibt, während der flüssige Antheil des Öls (Elaeopten genannt) in das Papier eindringt und daraus durch Destillation des Papiers mit Wasser erhalten wird. Die zweite Klasse sind Ölhydrate, dem Stearopten sehr ähnlich, aber auch im Was-

Digitized by Google

ser löslich und daraus kryſtalliſirbar; ihr Schmelzpunkt liegt zwiſchen 70 und 150, der Siedpunkt ſteigt über 280, wobei ſie zum Theil zerſetzt werden. In Alkohol aufgelöſt, ſcheiden ſie, den Sonnenſtrahlen ausgeſetzt, Öl ab. Hieher gehören die ſogenannten Aſarum-, Peterſilien-, Terpentin-, Alant- und Zitronenkampher. Manche ſauerſtoffhaltige ätheriſche Oele enthalten auch Stickſtoffverbindungen, nehmlich Blauſ. oder eine Cyanverbindung, oder auch Ammoniak; und einige wenige enthalten Schwefel. Bisweilen ſcheidet ſich aus ihnen auch Benzoeſäure ab.

Die ätheriſchen Öle beſitzen einen ſtarken, durchdringenden, ſehr verſchiedenen, mehr oder weniger angenehmen, manche auch einen widerlichen Geruch; gewöhnlich hat der Geruch des Öls gleich nach der Deſtillation etwas Unangenehmes, das vom Deſtillationsproceſſe herrührt, aber mit der Zeit verſchwindet; im Allgemeinen riechen ſie niemals ſo angenehm, wie die friſche Pflanze. Bei den ſauerſtofffreien Ölen hat man in Hinſicht auf ihren Geruch eine ſehr ſonderbare Beobachtung gemacht; ſie beſitzen nehmlich im reinſten Zuſtande, z. B. friſch über gebranntem Kalk in einem luftleeren Gefäß deſtillirt, ſo gut wie keinen Geruch, und Zitronenöl läßt ſich alsdann von Terpentinöl und Wachholderbeeröl nicht im geringſten unterſcheiden; eine Ausſetzung von einigen Minuten an die Luft reicht aber hin, um ſie ſtark riechend zu machen. Streicht man etwas Wachholderbeerenöl auf ein Stück Papier, ſo erhält es einen durchdringend ſtarken Geruch, aber in wenig Augenblicken iſt die Stelle klebrig und das Öl in Harz verwandelt. Hier ſcheint alſo der Akt der Oxydation den Geruch zu bedingen; wir kennen eine ähnliche Thatſache bei dem Arſen, denn weder der metalliſche Arſen noch arſenige Säure beſitzen Geruch, nur erſt im Moment, wo Arſen verdampft und ſich oxydirt, verbreitet er den penetranten Knoblauchgeruch. So beſitzen auch manche friſche Pflanzenſtoffe zuweilen keinen Geruch und riechen erſt beim Trocknen ſehr ſtark; ſo wie umgekehrt ſcharf getrocknete Pflanzenſtoffe faſt geruchlos ſind, den Geruch aber ſogleich wieder annehmen, wenn ſie Waſſerdunſt anziehen. (S. Liebig's Handwörterbuch der Chemie 1836. 1. B. S. 119.)

Der Geſchmack der ätheriſchen Öle iſt eben ſo verſchieden, als wie ihr Geruch, theils aromatiſch, ſcharf, brennend, erhitzend, zugleich aber auch, wohl in Folge ihrer ſchnellen Verdunſtung im Munde, hintennach kühlend, theils ſüßlich, wie bei den aus den Samen der Umbellaten gewonnenen Ölen. Noch andere, wie die von Syngeneſiſten oder Harzen, ſchmecken bitter und die von den Zwiebelgewächſen oder antiſkorbutiſchen Pflanzen beſitzen eine ausgezeichnete Schärfe. Geruch und Geſchmack geben deßhalb auch die beſten Erkennungsmittel für die einzelnen Arten von ätheriſchen Öl ab. Sie ſind Nichtleiter der Electricität, fühlen ſich nicht ſchlüpfrig an, wie die fetten Öle, ſondern ſie machen die Haut rauh; ein damit benetzter Korkſtopfer knirſcht beim Verſchließen der Gefäße. Sie ſind ſämmtlich flüchtig und mit Waſſer ohne Zerſetzung deſtillirbar; ſie verdunſten ſchon allmählig an freier

Digitized by Google

Luft und haben daher ſtets eine mit ihrem Geruch erfüllte Atmoſphäre um ſich. Tröpfelt man ſie auf Papier oder Zeug, ſo machen ſie einen durchſcheinenden Ölflecken, welcher aber, wenn ſie rein und friſch ſind, in warmer oder erwärmter Luft wieder vollſtändig verſchwindet. Einige ſind flüchtiger als Waſſer, andere ſieden aber erſt bei höherer Temperatur, gewöhnlich bei + 128° R., wobei ſie leicht zerſetzt und brenzlich werden. Einige Öle, wie das der Caſſia, erfordern eine noch höhere Temperatur zum Sieden, und man hat bemerkt, daß Dämpfe von flüchtigen Ölen bisweilen geröthetes Lakmuspapier bläuen, ohne Ammoniak zu halten. Diejenigen Öle, deren Siedpunkt ſehr hoch iſt, werden bei der Deſtillation für ſich einem Theil nach zerſetzt, und zwar ſo, daß ein Theil unverändert mit den gasförmigen Produkten von der Zerſtörung des andern übergeht. Dieſe Zerſetzung findet auch bei den Ölen ſtatt, welche einen niedern Siedpunkt haben, wenn man ſie mit Thon oder Sand vermiſcht, welche Subſtanzen die Verdampfung des Öls mechaniſch aufhalten. Indeſſen laſſen ſich alle flüchtigen Öle in Verbindung mit Waſſer ſchon bei dem Siedpunkte des Waſſers unverändert deſtilliren, weil der beim Kochen ſich bildende Waſſerdunſt unaufhörlich aus dem Deſtillationsgefäße den Dunſt vom Öle wegführt, indem er durch ſeine beim Kochpunkte der Flüſſigkeit vermehrte Tenſion beſtändig verdunſtet. Die ätheriſchen Öle ſind ſehr entzündlich, weit entzündlicher als die fetten Öle, welches eben von ihrer großen Flüchtigkeit herrührt. Beim Zutritt der atmoſphäriſchen Luft entzünden ſie ſich ſowohl durch Berührung mit einer Flamme, als durch den elektriſchen Funken, beſonders nach vorheriger Erwärmung, und brennen mit einer ſchönen, hellen, weißen Flamme, verbreiten dabei einen ſtarken, rußigen Rauch und ſetzen in dem obern Theile des Verbrennungsgefäßes viel Glanzruß an. Sie unterhalten gleich dem Alkohol die Lampe ohne Docht. Bei ihrem Verbrennen verzehren ſie eine größere Menge Sauerſtoffgas, als es bei einer gleichen Menge eines fetten Öls der Fall iſt. Die Produkte des Verbrennens ſind, wenn dieſe vollſtändig iſt und die Öle nicht etwa Blauſäure oder Schwefel enthalten, bloß Waſſer und Kohlenſäure. Werden ſie durch eine glühende Röhre geleitet, ſo liefern ſie brennbares Gas und eine oft glänzende, dichte, ſchwer verbrennliche Kohle. Über friſch gebrannte Kalkerde abdeſtillirt, ſcheidet ſich aus den ſauerſtoffhaltigen, ätheriſchen Oelen eine beträchtliche Menge Waſſer aus, indem etwas feſtes Oel ſublimirt; die rückſtändige Kalkerde iſt jetzt mit Kohlenſäure, auch wohl mit einer Pflanzenſäure verbunden. In Berührung mit Sauerſtoffgas oder der atmoſphäriſchen Luft abſorbiren die meiſten ätheriſchen Oele Sauerſtoff, nehmen dadurch eine dunklere Farbe an, werden zähe, dick oder harzartig, wobei ſich auch zuweilen Benzoeſäure ausſcheidet. Statt der letztern erzeugt ſich jedoch auch zuweilen in den Oelen Eſſigſäure oder nach Weſtrumb auch eine in Würfeln kryſtalliſirende, in Waſſer leicht lösliche, der Weinſteinſäure ähnliche, Säure, welche die Korkſtöpſel, mit welcher die Gläſer verſchloſſen ſind, angreift. Gewöhnlich entwickelt ſich dabei auch aus dem Oel etwas Kohlenſäuregas, das aber bei weitem nicht das Volum des abſorbirten Sauerſtoffs

Digitized by Google

ersetzt; gleichzeitig bildet sich auch eine geringe Menge Wasser. Das Bittermandelöl und Zimmtöl geht aber durch Aufnahme von Sauerstoff ersteres ganz in Benzoesäure und letzteres in Zimmtsäure über, ohne einen Rückstand zu hinterlassen oder Kohlens. zu entwickeln. Nach Proust (Crell. chem. Ann. St. 1. S. 229. 1792) enthalten mehrere ätherische Oele, z. B. Rosmarinöl, Lavendelöl, Salbeiöl ꝛc., die aus den in heißen Ländern, wie Spanien, wachsenden Pflanzen bereitet sind, wirklichen Kampher, der sich schon bei freiwilliger Verdunstung bei + 6 bis 10 R. daraus abscheidet. Wird ein dergleichen kampherhaltiges Oel aus dem Wasserbade, in welchem das Wasser nicht ganz bis zum Sieden erhitzt ist, zu ¼ abgezogen, so lassen die zurückgebliebenen ¾ beim Erkalten einen großen Theil ihres Kamphers herauskrystallisiren, den man auf Löschpapier abtrocknet, oder der gelinden Wirkung einer Presse unterwirft. Mit dem übrigen Oel verfährt man nun von Neuem eben so, und 3 solche wiederholte Operationen sind hinlänglich, um allen Kampher aus dem Oel abzuscheiden. Hiebei darf man die Hitze nicht bis zum Kochen der Flüssigkeit verstärken, auch nicht mehr als den dritten Theil des Oels überdestilliren, widrigenfalls ein Theil des Kamphers sich verflüchtigen würde. Durch Sublimation mit Kalk bei nicht zu schwachem Feuer kann der erhaltene Kampher gereinigt werden. Der auf solche Art dargestellte Kampher behält aber immer den Geruch der Pflanze, aus welcher das ätherische Oel gezogen wurde und es ist überhaupt wahrscheinlich, daß dieser Kampher nicht mit dem gewöhnlichen Kampher identisch ist, sondern vielmehr das Stearopten des Oels ausmacht. — Westrumb (Handb. d. Apothekerk. 3. Aufl. 1. Th. S. 273) will im veralteten Zimmtbaumwurzelöl und im Fenchelöl wahren Zucker gefunden haben. Beide Oele hatten 30 Jahre unberührt gestanden. Dieser Zucker hatte einen aromatischen und sehr süßen Geschmack, war in Wasser und Alkohol auflöslich und verbrannte am Lichte, oder auf der Kohle, unter den bekannten Erscheinungen. — Die Einwirkung des Lichts hat auf die Veränderung der ätherischen Oele bedeutenden Einfluß, daher sie auch in verschlossenen Gefäßen durch dieses Agens eine Zersetzung erleiden; man muß daher, will man die ätherischen Oele unverändert erhalten, sie auf die oben angezeigte Art in wohlgefüllten Gläsern an einem dunklen Ort aufbewahren. Ein Oel, welches sich schon mit Sauerstoff verbunden hat, besteht aus Harz, aufgelöst in unverändertem Oel; das letztere läßt sich durch Destillation mit Wasser abscheiden, wo dann im Destillirgefäße der harzige Theil zurückbleibt. Das Verderben der ätherischen Oele erfolgt jedoch keineswegs so geschwind, und mehrere von ihnen behalten 10, 20—50 Jahre ihre eigenthümliche Beschaffenheit, wenn sie gut aufbewahrt worden sind. Von den stärkeren Säuren erleiden sie auf verschiedene Weise eine Veränderung. Die starke Salpetersäure wirkt vorzüglich heftig auf sie ein, es entsteht dabei eine starke Erhitzung, die oft bis zur heftigen Entflammung steigt (s. Acid. nitric. S. 146). Nach der Entzündung bleibt Kohle zurück; erfolgte jedoch keine Entzündung, so bleibt eine weiche harzige Substanz und eine braune Flüssigkeit, aus der Wasser noch Harz absondert. Beim Vermischen mit ¼ bis

Digitized by Google

½ concentrirter Salpetersäure färben sich nach Bonastre mehrere Oele gelb, andere erst blaßroth, dann lebhaft roth und nach 24 Stunden braun; nach andern violett. Kocht man einen Theil eines ätherischen Oels mit 6 Theilen verdünnter Salpetersäure, so destillirt unter Entwicklung von Salpetergas und Kohlensäuregas in die Vorlage ein Theil unzersetzte Salpetersäure und Essigsäure über, und der Rückstand liefert Sauerkleesäure. Salpetergas wird von den flüchtigen Oelen in reichlicher Menge verschluckt, welche sich damit harzähnlich verdicken. Vitriolöl erhitzt sich mit den flüchtigen Oelen, bildet mit ihnen eine braune dicke Flüssigkeit, unter Entwicklung von schwefliger Säure, aus welcher Wasser eine braune, saure Masse abscheidet, die von Alkohol, von Aetzlauge, und auch zum Theil von Wasser aufgelöst wird; bei längerem Erhitzen der schwefelsauren Auflösung verkohlt sich die Masse völlig. Schwefligsaures Gas wird von den ätherischen Oelen in Menge absorbirt, ändert aber ihre Beschaffenheit nicht. Auch salzsaures Gas wird in großer Menge davon verschluckt und bildet mit ihnen entweder eine braune dickflüssige, oder wie mit einigen sauerstofffreien Oelen (Terpentin- und Zitronenöl) eine weiße krystallisirbare Verbindung (künstlichen Kampher). Wässerige concentrirte Salzsäure löst die meisten ätherischen Oele in der Kälte ohne merkliche Färbung auf; mit ihnen erhitzt entstehen aber dicke und braune Auflösungen. Von mehreren Pflanzensäuren, wie von starker concentrirter Essigsäure, Sauerkleesäure, Bernsteinsäure, von den fetten Säuren u. a. m. werden sie unverändert aufgelöst. Durch Chlorgas, das einige ätherische Oele begierig und unter Wärmeentwicklung absorbiren, werden sie unter theilweiser Zersetzung in eine zähe harzartige Substanz, zum Theil in eigene Verbindungen umgewandelt. Manches ätherische Oel entflammt sich in Chlorgas und setzt Ruß ab. Setzt man Chlorwasser zu einer Auflösung von ätherischem Oele in Wasser, so scheidet sich das Oel nach einiger Zeit in Gestalt eines Harzes ab. Das Jod verhält sich gegen die ätherischen Oele sehr verschieden; von einigen wird es ohne viel Wärmeentwicklung unter starker Verdunklung und Verharzung aufgenommen, während sich andere (oxygenfreie) rasch unter starker Erhitzung, Verpuffung, Joddampfentwicklung und Hydriodsäurebildung damit vereinigen. Schüttelt man die Oele mit einer Jodauflösung, so nehmen sie daraus das Jod auf. Durch Joddünste soll auch der Geruch der Rosen, Nelken, Violen, Jasmin, Reseden beträchtlich erhöht werden. Sie lassen sich auch mit Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, Chlorphosphor, Chlorkohlenstoff vermischen. Auch Blausäure verbindet sich leicht mit ihnen, so daß sie dieselbe aus ihrer Auflösung in Wasser aufnehmen; sie werden dadurch schwerer als Wasser, und die Blausäure erhält sich, nach Ittner's Erfahrung, in dieser Verbindung, ohne eine Zersetzung zu erfahren. Kalium bewirkt in einigen ätherischen Oelen ein sehr langsames Aufbrausen, während es auf andere (sauerstofffreie) keine Einwirkung äußert. Mit den Alkalien gehen einige ätherische Öle, z. B. Nelkenöl, eine Verbindung ein, in welcher das Öl keine Veränderung erlitten hat. Mit den meisten Oelen verbinden sich jedoch die Alkalien nur unvollkommen zu einer Art Seife, in welcher das flüchtige

Digitized by Google

Oel aber mehr oder weniger verharzt enthalten ist (s. Sap. terebinth.) Ammoniakgas wird von den ätherischen Oelen verschluckt. Die Salze äußern keine sehr ausgezeichnete Wirkung auf dieselben. Die salpetersauren Salze verbrennen sie in der Wärme; das chlorsaure Kali entzündet sich durch den Schlag. Kocht man die ätherischen Oele mit Kupferoxyd oder mit Bleihyperoxyd, so verharzen sie sich theilweise, wobei sich Wasser bildet. Die Verharzung erleiden sie auch von verschiedenen, leicht desoxydirbaren Metallsalzen, z. B. von salpetersaurem Queckſilberoxyd, so wie von Zinnchlorid und Antimonchlorid, wobei aus letzterem oft das Metall reducirt wird. Auch verdicken sich die leicht an der Luft verharzbaren Oele sogleich beim Schütteln mit warmem, concentrirten, wässerigen, schwefelsauren Eisenoxyd. Den Queckſilbersublimat lösen die ätherischen Oele leicht auf, die davon so schwer werden, daß sie in einer gesättigten Auflösung dieses Salzes untersinken; auch verdicken sie sich sogleich damit. Wasser zieht daraus das Queckſilbersalz aus und hinterläßt das Oel so dünn wie zuvor. Ein kleiner Theil Queckſilbersublimat geht dabei in Calomel über. Aus einer Goldauflösung, die mit einem ätherischen Oel geschüttelt wird, oder längere Zeit mit demselben in Berührung bleibt, fällt das Gold metallisch nieder. Zu den Gasen verhalten sich die ätherischen Oele wie die Flüssigkeiten im Allgemeinen; von manchen derselben können sie bedeutende Mengen einsaugen, die sie beim Kochen oder unter der Luftpumpe wieder entweichen lassen.

Das Wasser löst die ätherischen Öle in geringer Menge auf und nimmt ihren Geruch und Geschmack an. Das mit den Ölen zugleich überdestillirende Wasser ist eine gesättigte Auflösung von Öl in Wasser. Solche Wasser führen den Namen aromatische, auch wohl schlechthin destillirte Wasser (s. Aq. destill. S. 386). Durch Hülfe von Zucker oder Gummi läßt sich eine größere Menge ätherisches Öl mit dem Wasser in Verbindung bringen, als es außerdem der Fall ist. In Alkohol sind fast alle ätherischen Öle leicht auflöslich, manche sogar in jedem Verhältniß absolutem Alkohol. Diejenigen ätherischen Öle, welche keinen Sauerstoff enthalten, wie z. B. Terpentinöl, Zitronenöl, sind in einem wasserhaltigen Alkohol, der Lavendelöl ꝛc. in großer Menge auflöst, sehr schwer auflöslich. Saussure fand durch Versuche, daß die ätherischen Öle in demselben Verhältnisse, als sie Sauerstoff enthalten, in Alkohol leicht auflöslich seyen. Übrigens scheinen sie mit Alkohol einer ziemlich innigen Mischung fähig zu seyn. Von Mons bemerkt (Brugnatelli Giornale 1815. 54), daß wenn man Alkohol über Substanzen abzieht, welche ätherisches Oel liefern, oder schon fettiges ätherisches Oel unter starker Erhitzung in verschlossenen Gefäßen in Alkohol auflöst, sich jedenfalls eine Verbindung von Oel und Alkohol, welche fast das Dreifache des vorhandenen Oels beträgt, auf der Oberfläche abscheidet, sobald man die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt oder sie einer starken Kälte aussetzt; und das Wasser wird im erstern Fall nur wenig noch mit Alkohol geschwängert seyn. Die Auflösungen der ätherischen Oele in Alkohol bilden

Digitized by Google

unsere sogenannten riechenden Wasser, wie Eau de Lavande, Eau de Cologne und dergl. Diese Auflösungen werden von Wasser getrübt, welches die flüchtigen Oele ausscheidet. Ist jedoch viel Oel mit wenig Alkohol gebunden (z. B. 3 Terpentinöl mit 1 Alkohol), so erfolgt bei Wasserzusatz keine Trübung, und nur bei wiederholtem Schütteln mit frischen Wassermengen läßt sich alles Oel entziehen; eine solche Verbindung, in Wasser geschüttet, theilt demselben den Alkohol in Streifen mit. Auch Äther, Naphthen, Kreosot, Paraffin, Eupion, brenzlicher Essiggeist, brenzliche Oele, nehmen die ätherischen Oele leicht auf, so wie sie den Kampher, Fette, fette Oele, Wachs, Harz leicht auflösen. Der Schwefel löst sich in den ätherischen Oelen nicht so gut auf, wie in den fetten Oelen; mit Hülfe der Wärme erfolgt zwar die Auflösung, doch muß man dabei große Vorsicht beobachten, da sich gasförmige und entzündliche Dämpfe entwickeln, die bei genau verschlossenen Gefäßen ein Zersprengen derselben veranlassen würden. Man muß daher zu dieser Auflösung geräumige Gefäße wählen, sie nicht verschließen, dann in ein Sandbad stellen und dieses nur mäßig erhitzen. Auf 1 Theil gepulverten Schwefel nimmt man 6 bis 10 Theile ätherisches Oel und läßt diese Mischung unter wiederholtem Umschütteln so lange im Sandbade stehen, bis das Oel eine rothe Farbe angenommen hat. Die Auflös. des Schwefels in Anisöl und Terpentinöl ist unter dem Namen Balsamus sulphuris anisatus, — terebinthinatus officinell; geschieht die Auflösung des Schwefels in den ätherischen Oelen bei der Kochhitze, so scheidet sich beim Erkalten ein großer Antheil Schwefel in rothen prismatischen Krystallen aus. Nach Pott behält das Anisöl die größte Menge Schwefel mit sich verbunden. Diese Schwefelbalsame lassen sich auch durch Auflösen eines mit fettem Oel bereiteten Schwefelbalsams in ätherischem Oel darstellen. Wird das ätherische Oel anhaltend mit Schwefel gekocht, so entsteht eine braune, stinkende, schmierige Masse. — Von den mit ätherischen Oelen bereiteten Schwefelbalsamen sind nur noch 2 gebräuchlich, nehmlich der Bals. sulph. anis. und terebinth. Beide werden jetzt auf die eben erwähnte Weise durch Auflösen des Corp. pro bals. sulph. in dem Oel dargestellt. Astfalck (Ph. Centr. B. 1832. S. 874) schreibt vor, den Corp. pro bals. in einem eisernen Kasserol über freiem Feuer zu schmelzen, sobald die Masse gleichmäßig fließt, sie vom Feuer zu entfernen und die nöthige Menge vorher im Standgefäße erwärmtes Terpentinöl hinzuzurühren. Das Gemisch ist nun eine dicke, firnißartige, vollständige Auflösung des Schwefelbalsams, statt daß man bei der Digestion des Corp. pro bals. mit dem Oel, welches Verfahren überdieß gefahrvoller ist als das beschriebene, nur ein schwachbraun gefärbtes Präparat erhalten wird. Phosphor wird von den ätherischen Oelen in ziemlicher Menge aufgelöst; beim Erkalten scheidet sich jedoch der größte Antheil desselben wieder aus; am meisten behält das Ol. Sabinae Phosphor in der Kälte aufgelöst. Die erwärmten Auflösungen leuchten zwar an sich im Dunkeln nicht, wohl aber beim Schütteln oder Oeffnen des Glases. Kampher befördert die Auflösung des Phosphors in den Oelen.

Digitized by Google

Wegen des hohen Preißes der meisten ätherischen Oele, kommen sie häufig verfälscht im Handel vor. Es bleibt daher die Selbstbereitung derselben immer der sicherste Weg, sie ächt zu erlangen, und es sollten daher diejenigen, wovon die Mutterſubstanzen zu haben sind, allemal in den Apotheken destillirt werden. Bevor jedoch die eingekauften Oele zum Gebrauch kommen dürfen, müssen sie nach ihren speciellen Eigenschaften, Farbe, Geruch und Geschmack, so wie auf fremde Beimischungen strenge geprüft werden. Die Substanzen, deren man sich zur Verfälschung der Oele gewöhnlich bedient, sind Alkohol oder fette Oele, oder wohlfeilere flüchtige Oele, zuweilen auch wohl Kupferoxyd oder schwefelsaure Indigauflösung. Ein mit Alkohol verfälschtes ätherisches Oel hat eine ungewöhnliche Dünnflüssigkeit und hellere Farbe. Beim Schütteln mit Wasser bildet ein solches Oel eine milchige Flüssigkeit; bringt man diese alsdann auf ein angefeuchtetes ausgedrücktes Löschpapierfiltrum, so zieht sich der mit dem Wasser nun verbundene Alkohol in das Filtrum ein, das Oel selbst aber bleibt auf demselben stehen. Ist aber dem Oel nur wenig Alkohol zugesetzt, so erfolgt, wie schon oben erwähnt worden ist, bei Wasserzusatz keine Trübung und wenn ein solches Oel in Wasser geschüttet wird, so theilt sich der Alkohol in Streifen dem Wasser mit. Beral hat das Kalium als Erkennungsmittel der Verfälschung ätherischer Oele mit Alkohol empfohlen, welches sich, mit einem solchen Oel in Berührung gebracht, unter Entwicklung von Gasblasen in Kali verwandelt, das sich sogleich auflöst. Da aber den Oelen fast immer Wasserspuren anhängen, die dann ebenfalls die Bildung von Gasblasen veranlassen und da auch die ächten, unverfälschten, sauerstoffhaltigen, ätherischen Oele, mit dem Kalium in Berührung gebracht, dergleichen entwickeln, so ist diese Prüfung niemals mit Sicherheit anzuwenden. — Häufiger werden die ätherischen Oele mit fetten Oelen verfälscht. Bringt man einige Tropfen des verdächtigen Oels auf ein Blatt Papier und erwärmt dasselbe, so wird das ätherische Oel verfliegen, das fette Oel aber zurückbleiben und einen Fettflecken auf dem Papier zurücklassen. Hat sich aber in einem ursprünglich reinem Oel durch Aufnahme von Sauerstoff etwas Harz erzeugt, so wird dann auch ein durchscheinender Fettflecken auf dem Papier zurückbleiben. Das fette Oel bleibt auch ungelöst zurück, wenn das zu prüfende Oel mit 3 Th. Alkohol von 0,840 geschüttelt wird, wodurch sich auch ein Zusatz von Copaivabalsam erkennen läßt, von dem ein Theil ungelöst zurückbleibt. Absoluter Alkohol löst dagegen eine Mischung aus gleichen Theilen Rosmarinöl, (oder Lavendel-, Pfeffermünz-, Fenchelöl) und Olivenöl vollständig auf, ohne auch nur den kleinsten Antheil fettes Oel abzusetzen. Ist ein schweres ätherisches Oel mit einem fetten Oel versetzt, so trennt es sich beim Schütteln mit Wasser in zwei Theile, wovon der eine obenauf schwimmt, während der andere sich am Boden sammelt. — Weit schwieriger ist die Verfälschung der theuern ätherischen Oele mit wohlfeilen Oelen zu entdecken und hier kann nur der Geruch und Geschmack, so wie die Vergleichung mit ganz ächtem Oele oft allein entscheiden. Man tropft das Oel auf ein Tuch, schwingt es eine Weile in der Luft und riecht

Digitized by Google

inzwischen daran, wo man im Anfange den Geruch des einen und den des andern zu Ende der Verdunstung erkennen kann. Auf diese Weise läßt sich der Geruch des Terpentinöls sehr deutlich unterscheiden, das sich ebenfalls durch den Geruch bemerklich macht, wenn man Papier mit einem damit verfälschten Oel tränkt, es dann anzündet und sogleich wieder ausbläst. Ist aber dem zur Verfälschung angewendeten Terpentinöl der Geruch durchs Abziehen über Kohlenpulver zum Theil benommen, oder durch eine eingetröpfelte und damit destillirte starke Mineralsäure verändert, oder die Verfälschung mit einem wenig riechenden Oel, z. B. mit Weinöl gemacht, so ist die fremde Beimischung oft gar nicht auszumitteln.

Ein Alkohol von 0,840, von dem man 3 Theile mit 1 Theil Oel schüttelt, wird jedoch das meiste Terpentinöl unaufgelöst zurücklassen; auch nehmen dergleichen Oele bei nicht sorgfältiger Aufbewahrung nach einiger Zeit einen widrigen Terpentingeruch an und verdicken sich. Ist ein schweres ätherisches Oel mit einem leichten vermischt, so scheiden sich beide, nach dem Schütteln mit Wasser, in kurzer Zeit von einander. Doch muß man sich hiebei erinnern, daß selbst einige ganz ächte schwere Oele eine kleine Portion leichtes Oel eingemischt enthalten, welches bei gleichem Verfahren ebenfalls obenauf tritt, sich aber, da es den eigenthümlichen Geruch und Geschmack der Mutterfubstanz in einem höhern Grade als das schwere selbst besitzt, von dem beigesetzten Oel hinreichend unterscheidet. — Kupferhaltige Oele ertheilen dem damit geschüttelten Salmiakgeist eine blaue Farbe und verkupfern eine eingelegte stählerne Nadel.

Officinelle ätherische Oele.

Oleum Absinthii. Wermuthöl. Das Oel des frischgetrockneten Krauts (Artemisia Absinthium) ist schön grün; jenes aus altem Kraute gelb-grünlich oder gelbbraun, welche Veränderung wohl der Verbindung des Oels mit dem Sauerstoff der Luft zuzuschreiben ist. Nach Hagen ist es braungrün, setzt nach einiger Zeit einen schwarzgrünen Stoff ab und wird braungelb. Seine Consistenz ist dickflüssiger als Wasser; es riecht durchdringend eigenthümlich, dem Wermuthkraut ähnlich und hat einen bitterlich gewürzhaften Geschmack, der aber weit weniger bitter ist, als der des Krauts. Durch Einwirkung der Luft und des Lichts wird es bald harzig, zähe und dunkelbraun. Buchholz beobachtete, daß ein anfangs ganz grünes Wermuthöl nach 40 Jahren ganz dunkelbraun, undurchsichtig und etwas zähe geworden war. In Alkohol ist es ziemlich leicht, schwer aber in Wasser löslich. Mit Jod erhitzt es sich stark, violette Dämpfe und gelbe Nebel entwickelnd; mit Salpetergeist nimmt es zuerst eine braune, schnell dunkelbraun werdende Farbe an, die sich binnen einigen Stunden in schwarzbraun verwandelt. Bley (Repert. 48. S. 97) erhielt aus 20 Pfund einjährigen Krauts 1 Unze, 6 Drachmen eines grünlich-bräunlichen Oels.

Oleum amygdalarum amarum. Bittermandelöl. Es wird aus den bittern Mandeln durch Destillation mit Wasser erhalten. Das zu-

Digitized by Google

gleich mit übergehende Wasser enthält noch ziemlich viel Oel aufgelöst; man kann dieß daraus gewinnen, wenn man in dem Destillat nach Absonderung des ungelösten Öls so viel Kochsalz auflöst, als das Wasser aufnehmen kann, und von demselben etwas Flüssigkeit überdestillirt, wo sich noch Oel ausscheidet. Duflos erhielt von einem Centner bitterer Mandeln 3¼—5—7¼—13¼—17¼ Unzen Öl. Das Bittermandelöl besitzt eine goldgelbe Farbe, ist schwerer als das Wasser, weshalb es sich auch am Boden der Vorlage sammelt, ist dickflüssig, fettig anzufühlen, und hat einen durchdringenden Bittermandelgeruch (Blausäuregeruch) und brennenden, bitterlich aromatischen, der Blausäure ähnlichen Geschmack. Es wirkt als schnelltödtendes Gift. In seinem rohen Zustande enthält es Blausäure aufgelöst und diese entwickelt sich nebst andern brennbaren Gasarten bei der Destillation der bittern Mandeln mit Wasser in so großer Menge, daß sie beim Anzünden derselben, wie Simon bemerkte, mit einer 6 Zoll hohen Flamme aus dem Sicherheitsrohre herausbrannten. In den bittern Mandeln ist aber weder die Blausäure noch das ätherische Öl schon gebildet enthalten, sondern beide werden erst durch Einwirkung des Wassers auf die bittern Mandeln erzeugt. Durch kaltes Auspressen ganz trockner bitterer Mandeln, wird ein fettes Öl erhalten, welches von ätherischem Öl ganz frei ist, daher man denn auch von den der Destillation zu unterwerfenden bittern Mandeln vorher das fette Öl kalt auspressen und den Rückstand mit Wasser angerührt in die Destillirblase bringen kann (s. Aqua Amygdal. S. 380). Wird der Rückstand von den kalt gepreßten Mandeln mit Alkohol kalt einige Tage hindurch macerirt, so erhält man nach Schrader eine wenig gefärbte Flüssigkeit von Bittermandelgeruch, welche Blausäure enthält. Die Blausäure ist übrigens mit dem ätherischen Oel so innig verbunden, daß sie nicht durch Wasser dem Oel entzogen werden kann. Die Blausäure wird aber erkannt, wenn man das Oel mit Ätzlauge behandelt, dann Eisenchloridauflösung zusetzt und dem Niederschlag durch Salzsäure das mitgefällte Eisenoxyd entzieht, wo Berlinerblau zurückbleibt. Robiquet fand, daß das Bittermandelöl eigentlich ein Gemenge von zwei Oelen sey, von denen das eine flüchtiger ist und Blausäure hält; das andere aber eine geringere Flüchtigkeit besitzt und von Blausäure frei ist. Die Blaus. hält sich in der Verbindung mit dem Bittermandelöl sehr gut, und wird das Oel sorgfältig gegen den Zutritt der Luft aufbewahrt, so kann es ohne merkbaren Verlust an Blausäure mehrere Jahre lang aufbewahrt werden. Der Blausäuregehalt des Oels läßt sich nach Liebig und Wöhler (Annal. der Pharmac. III. S. 249) leicht entfernen, wenn man das Oel mit Kalkhydrat und einer Auflösung von Eisenchlorür sorgfältig zusammenschüttelt und es dann von der Masse abdestillirt. Das dadurch von Blausäure befreite Oel ist durch nachheriges Destilliren über ungelöschten Kalk von Feuchtigkeit zu befreien. Laurent untersuchte zwei verschiedene Quantitäten von im Handel vorkommendem Bittermandelöl. Beide fingen bei 16° an zu kochen, es entwickelte sich ein Gemenge von Wasser, Blaus. und Öl. Hierauf stieg der Kochpunkt rasch auf 200°. Die Destillation wurde jetzt abge-

Digitized by Google

brochen; das dunkle rückständige Oel löste sich in kaltem Alkohol mit Zurücklassung von Benzimid (s. unten) auf. Das bei 180° übergegangene Oel war reines Bittermandelöl und enthielt keine Spur von Blausäure. Man kann demnach durch bloße Destillation das Bittermandelöl rein erhalten, wenn man das bei 180° Übergehende allein auffängt. Das von Blausäure befreite Oel ist vollkommen farblos, dünnflüssig, fast von demselben Geruch wie vor der Entfernung dre Blausäure und von brennendem aromatischem Geschmack. Sein sp. Gew. ist 1,013; sein Siedpunkt oberhalb 130°; es ist leicht entzündlich, mit leuchtender rußender Flamme brennend, und bleibt, durch eine glühende Glasröhre getrieben, unzersetzt. Es löst sich in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure ohne Veränderung, welche letztere Lösung jedoch bei Erhitzung purpurroth und dann schwarz wird, unter Entwicklung von schwefliger Säure. Es zeigt keine giftigen Eigenschaften mehr, sondern bringt nur solche Wirkungen hervor, die einem ätherischen Oel zuzuschreiben sind und auch wirklich von rectificirtem Terpentinöl bei Thieren hervorgebracht werden. Das Bittermandelöl ist in Alkohol und Äther leicht, in Wasser aber nur in sehr geringem Grade auflöslich. Unter wenig Wasser aufbewahrt, wird es ganz undurchsichtig, wachsartig und verschwindet bei mehr vorhandenem Wasser gänzlich, sich darin lösend und dann allmählig braune Flocken ausscheidend.

Das von Blausäure und Benzoesäure gereinigte Bittermandelöl ist, wie schon Seite 44 erwähnt wurde, eine Verbindung eines eigenthümlichen aus 14 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserst. und 2 At. Sauerst. bestehenden Radikals, Benzoyl, mit 2 At. Wasserstoff, daher dasselbe auch mit dem Namen Benzoylwasserstoff bezeichnet worden ist. In ganz damit gefüllten, genau verschlossenen Flaschen hält sich das Bittermandelöl unverändert, kommt es aber mit der atmosphärischen Luft oder mit Sauerstoffgas nur einige Minuten in Berührung, so geht es unter Aufnahme von 2 At. Sauerstoff in Benzoesäure über, ohne daß ein anderes Produkt dabei gebildet wird. Im Sonnenlichte wird diese Umwandlung auffallend beschleunigt, und beginnt dann schon in wenigen Augenblicken. Wird das Bittermandelöl mit Kalihydrat, ohne Luftzutritt, erhitzt, so nimmt es 1 At. Sauerstoff aus dem Wasser des Kalihydrats auf, gibt 2 At. Wasserstoff ab, welche zugleich mit den 2 At. Wasserstoff aus dem Wasser gasförmig entweichen, und wird zu wasserleerer Benzoesäure (14 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff, 3 At. Sauerstoff), die sich mit dem Kali zu wasserfreiem benzoesaurem Kali verbindet. Das Bittermandelöl löst sich in einer alkoholischen Auflösung von Kalihydrat, so wie in, mit Ammoniakgas gesättigtem, absolutem Alkohol sofort auf unter Entstehung von benzoesaurem Alkali, selbst wenn Luftzutritt vollkommen ausgeschlossen ist. Das Kalisalz fängt sehr bald an, sich in großen glänzenden Blättern abzusetzen, und bei Zusatz von Wasser scheidet sich ein ölartiger Körper ab, der kein Bittermandelöl mehr ist. Unter gewissen Umständen verwandelt sich das Bittermandelöl durch Einwirkung von Ätzlauge in eine isomerische Modification, in das Benzoin, welches schon von Stange, Ro-

Digitized by Google

biquet und Bonastre beobachtet, und als Bittermandelöl-Kampher aufgeführt worden ist. Liebig und Wöhler erhielten das Benzoin einmal zufällig bei Rectification des Oels mit kaustischem Kali, wobei es auf dem Kali schwimmend zurückblieb, so wie durch Vermischen einer gesättigten Auflösung von Bittermandelöl in Wasser mit etwas ätzendem Kali, wo sich nach mehreren Tagen das Benzoin in Krystallen absetzte. In der größten Menge bildet sich aber dasselbe, wenn man das Bittermandelöl in einem damit angefüllten und wohlverschlossenen Gefäß mit einer Ätzlauge in Berührung stellt, wobei sich das Oel nach 3 bis 4 Wochen größtentheils in Krystalle verwandelt. In allen diesen Fällen wird das Benzoin anfangs mehr oder weniger gelb gefärbt erhalten, wird aber durch Auflösen in heißem Alkohol, Behandeln mit Blutkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein und farblos. Das Benzoin bildet klare glänzende, prismatische Krystalle, besitzt weder Geruch noch Geschmack, schmilzt bei + 120, läßt sich überdestilliren, erstarrt wieder krystallinisch, verbrennt mit Flamme, ist in kaltem Wasser unlöslich, aber etwas löslich in kochendem, woraus es beim Erkalten in feinen Nadeln anschießt. Von Alkohol wird es aufgelöst und von warmem bedeutend mehr als von kaltem. Von concentrirter Salpetersäure, so wie von Ätzlauge erleidet es keine Veränderung, von Vitriolöl aber wird es mit violetter Farbe aufgelöst, die bald in braun, und beim Erwärmen unter Entwicklung von schwefligsaurem Gas in dunkelgrün und schwarz übergeht. Salzbilder erzeugen zwar eine Wasserstoffsäure damit, aber keine Benzoylverbindung und keine Benzoesäure, sondern andere Produkte. Es läßt sich nicht wieder in Bittermandelöl zurückführen und hat von diesem nur die Eigenschaft beibehalten, daß es beim Schmelzen mit Kalihydrat Wasserstoffgas und Benzoesäure gibt. Das Benzoin hat dieselbe Zusammensetzung wie das Bittermandelöl und könnte auch als das Stearopten des Mandelöls betrachtet werden.

Außer der Benzoesäure und dem Bittermandelöl lassen sich auch noch mehrere andere Zusammensetzungen als besondere Verbindungen des Benzoyls ansehen, wie dieß schon oben S. 44 bemerkt wurde. So erhält man das Chlorbenzoyl, wenn man in Bittermandelöl trocknes Chlorgas leitet, welches unter Erhitzung absorbirt wird; das Chlor theilt sich dabei zwischen das Benzoyl und den Wasserstoff, die Salzsäure geht gasförmig weg und das Chlorbenzoyl bleibt zurück. Letzteres ist von überschüssig aufgelöstem Chlor gelb gefärbt, welches sich durch Erhitzen entfernen läßt, ohne daß das freie Chlor einen zersetzenden Einfluß auf das Chlorbenzoyl ausübt. Das Chlorbenzoyl ist eine wasserklare Flüssigkeit von 1,196 sp. Gew., höchst durchdringend, dem Meerrettig ähnlich riechend und die Augen zu Thränen reizend. Sein Siedpunkt ist sehr hoch; es ist entzündlich und verbrennt mit leuchtender, rußender, an den Rändern grün gefärbter Flamme. In Wasser sinkt es wie ein Oel unter, ohne sich darin aufzulösen, aber einige Zeit damit in Berührung bleibend und besonders beim Erwärmen zersetzen sie sich gegenseitig auf Kosten des Wassers in Benzoesäure und Salzsäure. Das Chlorbenzoyl besteht aus 1 At. Benzoyl und 1 At. Chlor. Es dient zur Dar-

Digitized by Google

ſtellung anderer Benzoyl-Verbindungen, löſt in der Wärme Schwefel und Phosphor auf, die ſich beim Erkalten wieder abſetzen, ohne auf die Zuſammenſetzung des Chlorbenzoyls gewirkt zu haben. Wird das Chlorbenzoyl mit Schwefel-, Brom-, Jod- oder Cyanmetallen behandelt, ſo tauſchen ſich die Beſtandtheile aus, es bildet ſich ein Chlormetall und jene Metalloide vereinigen ſich mit dem Benzoyl. Setzt man Chlorbenzoyl zu Alkohol, ſo erwärmt ſich die Flüſſigkeit und fängt bald an zu kochen, indem Salzſäure in Dämpfen entweicht; gießt man ſodann, wenn dieſe Erſcheinungen aufgehört haben, Waſſer hinzu, ſo fällt ein ölartiger Körper zu Boden, der durch Waſchen mit Waſſer von Alkohol und Säure und durch geſchmolzenes Chlorcalcium von Waſſer befreit, eine Verbindung von 1 At. waſſerfreier Benzoeſäure mit Äther (Benzoenaphtha) darſtellt. Leitet man über Chlorbenzoyl Ammoniakgas, ſo wird letzteres unter ſehr ſtarker Erhitzung abſorbirt und es entſteht eine weiße feſte Maſſe, welche ein Gemenge von Salmiak und einem neuen kryſtalliſirbaren Körper (Benzamid) iſt. Durch Waſſer können beide Subſtanzen von einander getrennt werden; zuerſt löſt ſich der Salmiak auf und der neue Körper kann dann durch kochendes Waſſer aufgenommen werden, aus welcher Löſung er beim Erkalten derſelben in perlmutterglänzenden, etwas fettigen Blättchen kryſtalliſirt. Dieſelben Erfolge geben auch ſtatt des Chlorbenzoyls andere Verbindungen des Benzoyls mit Salzbildern; wendet man das Cyanbenzoyl dazu an, ſo laſſen ſich die neu entſtandenen Produkte ohne Hülfe des Waſſers trennen, indem das Cyanammonium bei ganz gelinder Wärme abdeſtillirt, der neue Körper aber zurückbleibt.

Bei Einwirkung des Ammoniakgaſes auf das Chlorbenzoyl wird kein Stickſtoff entwickelt und da ſich das Chlor nicht mit dem Ammoniak verbinden kann, ohne es in Ammonium verwandelt zu haben, ſo entſteht eine Zerſetzung des Ammoniaks in der Art, daß ſich 1 At. deſſelben mit 1 At. Waſſerſtoff zu Ammonium verbindet, welchen das Ammoniak einem andern Atom Ammoniak entzieht, ſo daß von 2 At. Ammoniak 1 At. Ammonium und 1 At. einer Verbindung aus 2 At. Stickſtoff und 4 At. Waſſerſtoff gebildet wird. Das Ammonium geht mit dem Chlor eine Verbindung zu Chlorammonium (Salmiak) ein und die letztere Verbindung ſtellt nun mit dem Benzoyl den erwähnten neuen Körper dar, welcher den Namen Benzoylamid oder der Kürze wegen Benzamid erhalten hat. Jene aus 2 At. Stickſtoff und 4 At. Waſſerſtoff beſtehende Verbindung, die iſolirt noch nicht dargeſtellt worden iſt, wird mit dem Namen Amid bezeichnet (ſ. Nitrogenium.) Das Benzamid hat große Ähnlichkeit mit derjenigen Subſtanz, welche ſich bei der trocknen Deſtillation des ſauerkleeſauren Ammoniaks erzeugt und Oxamid genannt wird (ſ. Nitrogenium). Mit Ammoniak ſtellt das Bittermandelöl eine regelmäßig kryſtalliſirte Subſtanz dar, welche zuſammengeſetzt iſt aus 14 At. Kohlenſtoff, 12 At. Waſſerſt., 2 Stickſtoff. Laurenti, der Entdecker deſſelben (Ann. d. Ch. et d. Phys. Mai 1836. S. 23), betrachtet dieſe Subſtanz als ein Amid mit einer Waſſerſtofff., indem hier der Benzoylwaſſerſtoff als Säure auftritt. Er hat ihr den Namen Hydrobenz-

Digitized by Google

amid gegeben. Läßt man in rectifizirtes, blausäurehaltiges Bittermandelöl so lange feuchtes Chlorgas streichen, bis letzteres im Überschuß vorhanden ist, so trübt sich das Oel anfangs weißlich, klärt sich später wieder auf unter so starker Erhitzung, daß alles Chlor entweicht und geht dann nach einiger Zeit in eine feste, weiße, krystallinische Masse über, die, mit Äther behandelt, ein blendend weißes Pulver zurücklässt, welches benzoesaurer Benzoylwasserstoff ist. — Das schon oben S. 51 und S. 391 erwähnte Cyanbenzoyl ist in pharmaceutischer Hinsicht deshalb noch besonders merkwürdig, weil es einen Bestandtheil des Bittermandelwassers ausmachen soll. Bei der Darstellung des Bittermandelöls tritt noch ein anderer Stoff mit auf, der dasselbe stets begleitet und welcher von Laurent (Ann. de Ch. et Ph. 1835. Aout. S. 397. und Oct. S. 215) mit dem Namen Benzimid bezeichnet worden ist. Er scheidet sich aus dem mittelst Wasserdämpfen dargestellten farblosen Oel aus, fällt auch aus dem zugleich mit destillirten Wasser beim Erkalten nieder. Das Benzimid erscheint in flockig angehäuften, kleinen, weißen Nadeln, wird in der Wärme flüssig, verflüchtigt sich unzersetzt, ist entzündlich, mit rußiger Flamme brennend, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther und Alkohol, aber löslicher in Holzgeist. In heißer, starker Salpetersäure löst es sich ohne Zersetzung auf, erhitzt man es aber mit Salpetersäure und Alkohol zugleich, so entwickeln sich rothe Dämpfe und es erscheint ein farbloses Öl, das sich wie Benzoenaphtha verhält. Mit, durch Alkohol befeuchtetem Ätzkali erhitzt, entwickelt sich Ammoniak und es entsteht benzoesaures Kali. Das Benzimid ist zusammengesetzt aus 14 At. Kohlenstoff, 11 At. Wasserstoff, 2 At. Sauerstoff und 1 At. Stickstoff.

Aus den bittern Mandeln läßt sich mittelst Alkohol eine eigenthümliche Substanz absondern, die sich nicht in den süßen Mandeln findet und nach deren Entfernung die bittern Mandeln bei der Destillation mit Wasser kein ätherisches Oel mehr geben. Diese Substanz hat den Namen Amygdalin erhalten; indessen ist es noch unentschieden, ob sie in den Mandeln schon gebildet vorkommt, oder erst bei Einwirkung des Alkohols erzeugt wird. Man erhält das Amygdalin, indem man die durch Pressen und nachherige Digestion mit Äther von fettem Oel befreiten bittern Mandeln mit absolutem Alkohol oder Alkohol von 90 PC. bis zur völligen Erschöpfung heiß digerirt, den geistigen Auszug destillirt, und das ziemlich weiß herauskrystallisirende Amygdalin durch mehrmaliges Umkrystallisiren reinigt. Es krystallisirt sodann in farblosen, glänzenden Säulen oder Blättchen, die geruchlos sind, anfangs süßlich, hintennach bittermandelartig bitter schmecken, nicht flüchtig, weder sauer noch basisch sind, durch feuchtes Chlor in eine in Alkohol unlösliche Harzmasse verwandelt werden und in der Hitze eine Zersetzung erfahren. Mit Salpetersäure bildet es Benzoesäure, und Ätzkali entwickelt daraus beim Erwärmen Ammoniak. Das Amygdalin löst sich in Wasser leicht, nicht aber in Äther, dagegen in Schwefelsäure mit schön rother Farbe auf. Da die rückständige Mandelkleie mit Wasser weder Blausäure noch ätherisches Oel liefert, so scheint das Radikal von beiden durch den Alkohol zerstört und dadurch das

Digitized by Google

Amygdalin aus ihren Elementen erst gebildet worden zu seyn. Der Äther zieht aus gepreßten Mandeln keine Spur eines flüchtigen oder blausäurehaltigen Oels, wird aber die mit Äther ausgezogene Masse mit Wasser befeuchtet und dann noch einmal mit Äther behandelt, so zieht dieser nun Bittermandelöl aus, welches nach seiner Verdunstung zurückbleibt. Das Amygdalin ist nach Liebig aus 2 At. Stickstoff, 32 Kohlenstoff, 14 Wasserstoff, 12 Sauerstoff zusammengesetzt.

Die von Winkler entdeckte Mandelsäure wird erhalten, wenn man 80 Unzen durch Erwärmen bis 30 R. und Auspressen vom fetten Oel größtentheils befreite und zerstoßene bittere Mandeln mit 90 Pfunden destillirtem Wasser so lange in einem luftdicht verschlossenen Apparat, dessen durch eine Glasröhre verlängertes Ausmündungsrohr unter der zu Abschließung der Öffnung nöthigen Menge Wasser mündet, destillirt, bis 160 Unzen übergegangen sind. Von dem Destillat sind wieder 80 Unzen abzudestilliren, das im Destillat abgelagerte Öl durch starkes Schütteln zu suspendiren, 4 Unzen Salzsäure von 1,170 zuzusetzen, im Wasserbade in einer Porcellanschale abzudampfen und der Rückstand bis zur völligen Verflüchtigung der Salzsäure zu erwärmen. Man erhält so 330 Gran einer gelblichweißen, undeutlich krystalliniſchen, nur sehr schwach nach bittern Mandeln riechenden, stechend salzig und sauer schmeckenden Verbindung, welche sich in kaltem Äther größtentheils, unter Zurücklassung von 98 Gran reinen Salmiaks, auflöst; durch Verdunsten der filtrirten ätherischen Lösung bleibt die noch unreine Mandelsäure als eine schwach gelb gefärbte, sauer schmeckende, in wässeriger Lösung Lakmus stark röthende Masse zurück. Durch Auflösen in Wasser und Verdunsten der filtrirten Lösung wird die Säure rein und von weißer Farbe erhalten. Die Mandelsäure ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich, besitzt einen nur schwachen Geruch, aber einen sauren, eigenthümlichen, zuletzt schwach styptischen Geschmack. Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt sie zu einer öligen, blaß weingelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gummiähnlichen Masse gesteht. Beim Erhitzen verbreitet sie einen der Weißdornblüthe ähnlichen Geruch, der auch an Hyacinthen und Benzoe erinnert, und hinterläßt eine voluminöse, leicht verbrennliche Kohle. An der Flamme entzündet sie sich, kann aber bei abgehaltenem Luftzutritt ziemlich stark ohne Zersetzung erhitzt werden. Endlich bei stärkerer Erhitzung bräunt sie sich, verwandelt sich in eine dunkelrothe Masse und die sich dabei entwickelnden Dämpfe setzen, in destillirtes Wasser geleitet, blausäurefreies Bittermandelöl ab. Die Mandelsäure treibt aus den kohlensauren Salzen die Kohlensäure aus und bildet mit den Basen eigenthümliche Salze, von denen mehrere im krystallisirten Zustande dargestellt werden können. Die Mandelsäure ist aus 16 At. Kohlenstoff, 16 At. Wasserstoff und 6 At. Sauerst. zusammengesetzt. In den Salzen hat sie ein Atom Wasser verloren, so daß sie demnach aus 16 At. Kohlenst., 14 At. Wasserst. und 5 At. Sauerstoff gebildet ist. Sie kann auch betrachtet werden als eine Verbindung von Ameisensäure mit Benzoylwasserstoff (Bittermandelöl); denn zieht man von den Bestandtheilen der

Digitized by Google

Mandelsäure 1 At. Ameisens. (2 At. Kohlenst. 2 Wasserst., 3 Sauerst.) ab, so bleibt Benzoylwasserstoff (14 Kohlenst. 12 Wasserst. 2 Sauerst.) Daß die Mandelsäure wirklich aus diesen beiden Stoffen zusammengesetzt betrachtet werden kann, ergibt sich daraus, daß sie durch Abdampfen von Salzsäure mit einem Gemenge von Blausäure und Benzoylwasserstoff entsteht, wobei zugleich Ammoniak entwickelt wird, das sich mit der Salzsäure verbindet. Das Ammoniak muß natürlich den Stickstoff der Blausäure, die Mandelsäure die andern Zersetzungsprodukte derselben enthalten; es ist aber bekannt, daß sich bei Zersetzung der Blausäure durch Mineralsäuren oder starke Basen Ameisensäure und Ammoniak bildet.

Oleum Allii. Knoblauchöl. Aus 20 Pfund Knoblauch (Allium sativum) erhielt Cabet (Gehlens Journ. für Chemie u. Physik 5. B. S. 354. 1808) 4 Quentchen zitronengelbes Oel, das erst auf dem Wasser schwamm, aber bald darin zu Boden sank. Dieses Oel ist sehr flüchtig, so daß es schon mit dem ersten Antheil Wasser übergeht. Es ist äußerst scharf und von heftigem Geruch, zu Thränen reizend. Auf die Haut gebracht, erregt es einen fast unerträglichen Reiz und Schmerz, kann aber deßhalb nicht als blasenziehendes Mittel angewendet werden, wozu es sich sonst sehr gut eignen würde, da es nicht auf die Harnblase wirkt, wie die spanischen Fliegen. Es brennt unter Verbreitung vielen Rauchs, und mit einem stechenden Geruch, der mit dem der schwefligen Säure Ähnlichkeit zu haben scheint. Es enthält in seiner Mischung etwas Schwefel; frisch gefälltes Eisenoxydhydrat wird beim Zusammenreiben mit dem Oel schwarz; dasselbe geschieht aber nicht mit Blei, und eben so wenig mit andern Metallen. Es löst sich sehr leicht in Alkohol.

Oleum Anethi. Dilföl, aus den Samen von Anethum graveolens durch Destillation mit Wasser dargestellt. Es besitzt eine nur wenig ins Gelbe spielende weiße Farbe, riecht sehr durchdringend, specifisch dem Samen ähnlich, und schmeckt anfangs erwärmend süßlich, hinterher brennend scharf. In 10 Theilen absolutem Alkohol und in eben so viel absolutem Äther ist es löslich; vom Wasser erfordert es dagegen 1000 Th. zur vollkommenen Lösung.

Oleum Anisi. Anisöl von den Samen von Pimpinella Anisum erhalten, von welchen 20 Pf. nach Hagen 6 Unzen Oel geben sollen. Es ist weißgelblich, angenehm süß, hintennach gewürzhaft schmeckend, von intensivem Anisgeruch. Es gesteht nach und nach bei + 8 R. gänzlich zu einer spießigen Masse, wird dann aber nicht eher, als bei + 18 wieder flüssig; manchmal verliert es aber das Krystallisationsvermögen durch unbekannte Ursachen ganz, welches es aber auch durch Verharzung in der Luft einbüßt, und wenn es der Sonne ausgesetzt wird. Sein sp. G. ist 0,980; es röthet Lakmus nicht. 100 Th. Alkohol von 0,84 spec. Gew. lösen bei + 20 R. 42 Th. Oel auf; mit Alkohol von 0,806 ist es dagegen in allen Verhältnissen mischbar. Mit 2 Th.

Digitized by Google

rauchender Salpetersäure vermischt, schäumt es sehr stark auf unter Entbindung sehr reichlicher, angenehm riechender Dämpfe, und Wasser scheidet aus dem Gemisch ein orangefarbenes, dem Anisöl einigermaßen ähnlich riechendes Harz ab. Mit Jod gibt es ebenfalls ohne Verpuffung eine harzähnliche spröde Masse. Ein gewöhnliches, sehr viel Stearopten enthaltendes Oel zeigte sich zusammengesetzt aus 81,35 Kohlenstoff, 8,53 Wasserst., 10,10 Sauerstoff. Das erstarrte Oel läßt sich durch Auspressen bei 0° in ein flüssiges (Elaeopten) und in ein festes (Stearopten) Oel trennen. Letzteres bildet weiße, perlmutterglänzende Blättchen, die sich zu einem trocknen Pulver zerreiben lassen, ist schwerer als Wasser, schmilzt bei 16, siedet bei 200, ist flüchtiger, aber schwerer löslich in Alkohol als das Aniselaeopten, erleidet an der Luft keine Zersetzung, wird aber im flüssigen Zustande wie das Anisöl zersetzt, indem es viel Sauerstoffgas aufnimmt, sich nun leichter in Alkohol auflöst und nicht mehr in der Kälte erstarrt. Es besteht aus 10 At. Kohlenstoff, 12 At. Wasserstoff, 1 At. Sauerstoff. Das flüssige Oel, das Elaeopten, ist nicht weiter untersucht.

Das Anisöl wird häufig an den Orten, wo man den Samen baut, im Großen bereitet. Das käufliche Oel ist auf mögliche Verfälschungen auf die schon früher angegebene Weise um so sorgfältiger zu prüfen, da es sehr oft mit einem fetten Öl, ja zuweilen auch mit Wallrath verfälscht vorkommt. In den Versuchen von Tremlich (B. Rep. XXIV. S. 409) zeigte sich ein selbst destillirtes Öl noch bei + 11½° R. schön strahlig krystallisirt, und nur ein kleiner Antheil befand sich in klarer, fluider Gestalt; ein 15 pC. Alkohol enthaltendes Oel dagegen war durchaus klar und durchsichtig, ohne die geringste Ausscheidung von Alkohol bemerken zu lassen. Ein längere Zeit aufbewahrt gewesenes Oel bleibt jedoch öfters auch bei einem niedrigern Grad Wärme ebenfalls noch flüssig. Ist jedoch das Oel stark mit Alkohol versetzt, so wird es, mit Wasser geschüttelt, darin aufgelöst, oder die Menge des ausgeschiedenen Oels ist bedeutend verringert. Buchner fand ein Anisöl bei — 5° noch flüssig, das augenblicklich erstarrte, so wie das Glas geöffnet wurde. — Dumas fand ein käufliches Anisöl aus 5 Theile ächtem Oel, 10 Th. Seifenspiritus und 85 Th. Alkohol von 34 oder 35° B. bestehend; das Ganze war mit einer Schicht reinem Anisöl bedeckt. In einer andern, im Winter verkauften Probe war bis zu 20 Theilen Seifenspiritus zugesetzt worden, um die größere Consistenz, welche das Anisöl in der Kälte annimmt, besser nachzuahmen.

Oleum anisi stellati, Sternanisöl. Es wird aus den Früchten von Illicium anisatum destillirt; ist erst wasserhell, nach einigen Wochen gelblich werdend, von dünnflüssiger Beschaffenheit, süß anisartig schmeckend, auch ebenso riechend und sich in Äther und Alkohol, dagegen schwer in Wasser auflösend. Salpetersäure verwandelt es in ein schmieriges Harz.

Oleum Armoraciae, Meerrettigöl. Nach Einhof (Gehl. Journ. f. Ch. u. Ph. 5. B. S. 365. 1808) wird das Meerrettigöl erhalten, wenn man die frischen Meerrettigwurzeln zu einem Brei zerreibt, diesen ohne

Digitized by Google

weitern Zusatz von Wasser in einer Retorte aus dem Wasserbade destillirt. Es geht eine milchähnliche Flüssigkeit über und am Boden des Gefäßes scheidet sich das Oel ab. Von 2 Pfund Meerrettig wurden 5 Unzen Flüssigkeit überdestillirt, aus welcher sich 10 Tropfen Oel absonderten. Das Meerrettigöl hat eine hellgelbe Farbe und die Consistenz des Zimmtöls. Sein Geruch ist unerträglich, dem der zerriebenen Wurzel gleich, nur bedeutend stärker, sein Geschmack anfangs süßlich, wie der des Zimmtöls, hinterläßt zuletzt eine äußerst brennende Schärfe, und die Stellen der Lippe und Zunge, womit das Oel in Berührung kommt, werden roth, wie entzündet. Das destillirte Wasser, so wie die Auflösung des Oels in Wasser, verlieren an freier Luft ihren stechenden Geruch; dagegen ein Tropfen Oel auf eine Glasplatte gegeben, verflüchtigt sich bei 12 R. schnell, das ganze Zimmer mit einem Meerrettiggeruch erfüllend. In Wasser sinkt es nieder, löst sich aber beim Schütteln auf zu einer milchähnlichen Flüssigkeit, die ganz dem abdestillirten Wasser gleich kommt. Die Lösung verändert vegetabilische Farben nicht. Vom Alkohol wird es leicht und vollständig aufgelöst. Die wässerige Lösung fällt essigsaures Blei braun und Silbersalpeter schwarz, was auf die Gegenwart von Schwefel hindeutet, den auch Gutret (Crells chem. Annal. 1792. B. 2. S. 180) in dem destill. Meerrettigwasser angetroffen hat. Bei jahrelangem Aufbewahren des Öls mit Wasser in verschlossenen Gefäßen an kühlen Orten verschwindet das Oel, und es erzeugen sich silberglänzende Spießchen von Meerrettigölstearopten.

Oleum Asari. Das Haselwurzöl schwimmt in Tropfen auf dem Destillat, hat einen scharfen, brennenden Geschmack und baldrianartigen Geruch, ist wenig in Wasser löslich, aber leicht löslich in Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Oelen und geht schnell in Asarumölhydrat über. Aus dem mit destillirten Wasser setzt sich eine krystallisirte Substanz ab, die nach Gräger aus 2 verschiedenen Stoffen besteht. Die Trennung beider Substanzen von einander geschieht dadurch, daß man die Krystalle in Alkohol auflöst, die Auflös. mit Wasser vermischt, wobei sich theils ein Niederschlag aus kleinen, krystallinischen, in der Flüssigkeit schwebenden Theilchen, theils ein zu Boden sinkender, ölartiger Körper bildet, der schnell erstarrt und dann wie Manna tabulata aussieht. Letzterer ist Asarumölhydrat, das kampherähnlich schmeckt und riecht, brechenerregend wirkt und aus seiner Auflösung in Alkohol durch Wasser in durchsichtigen Würfeln oder sechsseitigen Prismen abgeschieden wird. In Wasser ist es nur wenig löslich, ertheilt ihm aber seinen eckelhaften Geschmack; Alkohol und Äther lösen es leicht auf. Der andere in der Flüssigkeit sich schwebend befindliche Körper setzt sich allmählig daraus in seidenglänzenden Nadeln ab, die nach dem Trocknen ein Mehl bilden und weder Geruch noch Geschmack besitzen. Er hat den Namen Asarit erhalten. Bei + 70 wird dasselbe flüssig, verflüchtigt sich dann in höherer Temperatur in zu Husten reitzenden Dämpfen, die sich entzünden lassen, und verbrennt mit klarer rußender Flamme und Hinterlassung einer leichten, verbrennlichen Kohle. Der Asarit ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich

Digitized by Google

in Alkohol, Äther und flüchtigen Oelen. Von Vitriolöl wird er aufgelöst, aber bald davon zersetzt. Anfangs kann er daraus durch Wasser niedergeschlagen werden; ist er aber zersetzt, so wird die Säure braun und läßt beim Verdünnen nichts fallen. Beim Erwärmen nimmt die klare, verdünnte Flüssigkeit zuerst eine blaue Farbe an, die nach einiger Zeit in violett übergeht und zuletzt schlägt sich eine braune, moderartige Substanz nieder. Von Salpetersäure wird er leicht in Sauerkleesäure verwandelt. Der Asarit hat mit dem Asarumölhydrat sehr große Ähnlichkeit; unterscheidet sich aber von letzterm dadurch, daß dieses aus seiner Auflösung in Vitriolöl durch Wasser als ein braunes Harz gefällt und die verdünnte Auflösung beim Erhitzen schwarzbraun wird.

Oleum Arnicae, Wohlverleiöl. Das aus der Blüthe der Wohlverleipflanze (Arnica montana) destillirte Oel zeichnet sich durch seine blaue, dem Kamillenöle ähnliche Farbe aus.

Oleum Artemisiae, Beifußöl. Dieses Oel wird aus der frischen Beifußwurzel erhalten, von welcher 50 Pfund im frischen Zustande nicht mehr als 2 Scrupel liefern sollen (s. Heckers lit. Ann. XVII. S. 415). Die Consistenz desselben ist dickflüssig, fast butterartig, doch theilt es sich beim Stillstehen in zwei Theile, von denen der obenstehende dünnflüssiger erscheint. Es hat eine gelblichgrüne Farbe, einen ausgezeichnet starken, dem Opium nicht unähnlichen Geruch, und einen erst brennenden, dann kühlenden, eckelhaft bitterlichen Geschmack, ist leicht entzündlich, mit hellgelber Flamme brennend und löst sich in Äther, Alkohol und Oelen ziemlich leicht auf, nicht aber in Alkalien.

Oleum Aurantiorum corticum, Pomeranzenschalenöl. Dieses Oel wird aus den Fruchtschalen der Pomeranzen von Citrus Aurantium durch Aufritzen der Oelbläschen oder durch Destillation aus frischen oder getrockneten Schalen gewonnen. Das durchs Auspressen gewonnene weißgelbliche Oel ist von starkem, bittern Geschmack und lieblichem, angenehmen, pomeranzenähnlichen Geruch; das destillirte aber mehr von brennend gewürzhaftem Geschmack, jedoch strengerm, minder angenehmen, pomeranzenähnlichen Geruch. Sein spec. G. ist 0,888; in verschlossenen Gefäßen setzt es ein festes Oel (Stearopten) ab; nach längerer Zeit verdickt und bräunt es sich, und nach mehreren Jahren scheidet sich daraus auch Benzoesäure, oder eine ähnliche Substanz aus. In Wasser löst es sich sehr schwer auf, von absolutem Alkohol wird es in jedem Verhältniß aufgenommen; dagegen erfordert es aber von einem Alkohol von 0,85 (Spirit. Vini rectificatissimus) 7 Theile zur völligen Auflösung. Vitriolöl macht das Oel trübe, dunkelgelb und es fällt schwarz zu Boden; beim Umrühren der Flüssigkeit entsteht Aufkochen, und Temperaturerhöhung bis zu + 115° R. — Das durch Auspressen frischer Curassao-Schalen (Cort. Curassao) erhaltene und rectifizirte Oel ist noch dünnflüssiger, leichter und weniger gefärbt.

Oleum Aurantii florum, Oleum Naphae, Oleum s. Essentia Neroli, Pommeranzenblüthenöl, Orange-, Neroliöl. Das

Digitized by Google

Pomeranzenblüthenöl wird in Italien auf die Weise gewonnen, daß man eine ansehnliche Menge frische Orangeblüthen im Dampfbade mit Wasser, welches schon zweimal über frische Blumen abgezogen worden, destillirt. Auf dem sehr angenehm riechenden Wasser (Aqu. flor. Naph.) scheidet sich das Öl schwimmend ab, von welchem man aus **600** Pfunden frischer Blumen kaum **2** Loth erhält. Frisch ist es fast weiß, dünnflüssig, wird aber bald röthlichgelb, hat einen sehr lieblichen und starken Pomeranzenblüthen ähnlichen Geruch und schwach bitterlichen, pomeranzenartigen Geschmack. Sein spec. G. ist **0,908**; es röthet Lakmus nicht, explodirt aber mit Jod. Beim Behandeln des noch frischen Öls mit Alkohol (in welchem es sich, so wie in Äther, leicht auflöst), setzt es ein Pomeranzenblüthen-**Stearopten** ab, das, in Äther aufgelöst und krystallisirt, zarte, fettig anzufühlende, geruch- und geschmacklose, in Wasser unlösliche, in kochendem Alkohol leicht lösliche Nadeln bildet. **Landerer** (B. Repert. n. R. **6.** S. **84**) bemerkte in einem Gläschen von Neroliöl ein **Stearopten** von regelmäßigen Rhomben, die sehr hart waren, einen scharfen Geschmack besaßen, höchst angenehm rochen, und sich in Alkohol, Äther und Salpetersäure leicht auflösten, aus welcher letztern Auflösung sich beim Verdünnen mit Wasser eine wachsartige Substanz ausschied. Das Pomeranzenblüthenöl kommt fast gar nicht mehr ächt im Handel vor. Das in den Apotheken unter diesem Namen vorhandene ist größtentheils Bergamottenöl, welches durch Digeriren mit den Blüthen mit ihrem Geruchsprincip geschwängert ist. Außer dem hier beschriebenen Neroliöl ist in den Orangeblüthen noch ein anderer riechender Stoff enthalten, welcher nach Absonderung des Oels in dem Wasser gelöst zurückbleibt und sich daraus auf die oben beim Pomeranzenblüthenwasser (S. **394**) angegebene Weise als ein eigenthümliches Oel darstellen läßt.

Oleum Bergamottae. **Bergamottöl.** Ein aus den Früchten einer Varietät von Citrus Aurantium gewonnenes Oel. Die Bereitung dieses Oels geschieht auf die Weise, daß das mit Oel angefüllte Zellgewebe der Schale in einer besondern mit Stacheln versehenen Maschine zerrissen wird, wo das frei gemachte Oel abläuft. Es ist blaßgrünlich oder bräunlichgelb, sehr dünnflüssig, von sehr lieblichem, starken und dauerhaften Wohlgeruch und gewürzhaftem, bitterlichen Geschmack. Damit es nicht seinen Wohlgeruch verliere, muß es von dem sich zeigenden Bodensatze öfters abgegossen und in frische Gläser gefüllt werden. Das Bergamottöl löst sich in Wasser nur sehr schwer, leichter in Alkohol. Von Salpetersäure wird es unter Zischen und Entbindung rother Dämpfe grün, und nach einiger Zeit scheidet sich ein braunes Harz aus. In dem Bodensatz will **Fischer** (Brand. Archiv **XIV.** S. **175**) Benzoesäure und **Bley** (Trommsd. n. J. **XIV.** S. **61**) benzoes. Kalkerde gefunden haben. **Kalbrunner** (Baumg. Zeitschr. **III.** S. **367**) hat das weiße, pulverige Sediment, welches sich, besonders in der Kälte aus dem Bergamottöl absetzt, einer nähern Untersuchung unterworfen. Er gewann den Stoff in größerer Menge aus dem reichlichen, gelblichen Sedimente, welches sich in den blechernen Flaschen ansammelt, in denen das Oel versendet

Digitized by Google

wird. Man befreit das Sediment zuerst durch Pressen zwischen Fließpapier von anhängendem Oel und dann durch Digeriren mit kaltem Alkohol von Harz. Wird es alsdann mit kochendem Alkohol erschöpft und die erhaltene Tinktur auf ein Drittheil eingedampft, so scheiden sich beim Erkalten der Auflösung weißliche, seidenglänzende Nadeln aus, die neutral, geruch- und geschmacklos sind, leicht schmelzen, sich mit theilweiser Zersetzung sublimiren, in heißem Wasser sehr wenig, in kaltem Alkohol schwer, in kochendem leicht löslich und als Bergamottölhydrat zu betrachten sind. Das Bergamottöl wird oft mit Mandelöl oder Alkohol verfälscht angetroffen, welche Verfälschungen auf die gewöhnliche Weise erkannt werden können.

Oleum Betulae albae, Birkenöl, aus den Blättern und Knospen der Birke mit Wasser dargestellt. Das Öl ist farblos oder nur wenig gelblich gefärbt, ziemlich dünnflüssig, von starkem balsamischen, in Masse Kopfschmerz erregenden, in der Ferne sehr angenehmen, dem Rosenöl und Birkenlaub sehr ähnlichen und fest an Kleidern, worauf etwas davon gekommen ist, haftenden Geruch und anfangs mildem, süßlichen, dann scharfen, balsamähnlichen Geschmack. Bei 0 R. erhält es die Consistenz des Ricinusöls und gesteht bei — 10° ganz, wo sich alsdann ein geschmackloses Birkenölstearopten abscheiden läßt. Bei + 10 ist es in höchst rectificirtem Alkohol löslich, schwerer löst es sich in Äther und noch weit schwerer in Wasser auf.

Oleum Cajeput, Cajeputöl. Es wird in Ostindien aus den Blättern und Ästen von Melaleuca Cajeputi durch Destillation bereitet. Das Cajeputöl ist von blaßgrüner (nach Thunberg grasgrüner), seltener gelblichen Farbe, dünnflüssig, nicht sehr flüchtig, aber in der Hitze bei Zutritt der Luft ohne Rückstand verdunstend und wie Kampher, mit einem Zusatz von Terpentinöl, riechend. Der Geruch hat auch Ähnlichkeit mit einem Gemisch aus Campher, Terpentin, Pfeffermünz und Rosen, letzterer, nehmlich der nach Rosen, ist dann zu bemerken, wenn das Öl an der Luft freiwillig zum Theil verdunstet ist. Rührt der Geruch von einer großen Menge Öl her, so scheint er anfänglich nicht angenehm zu seyn; wenn er aber von einer kleinen Menge herkommt, oder vertheilt ist, so wird er recht angenehm, so wie dieß auch bemerkt wird, wenn man etwas davon über glühenden Kohlen verdunstet. Der Geschmack des Öls ist feurig brennend, gewürzhaft kampherartig, dabei etwas bitterlich, hintennach kühlend; das sp. Gew. beträgt 0,978. Die grüne Farbe des Öls rührt sehr oft, doch nicht immer, von Kupfer her. Enthält es Kupfer, so ist die Farbe mehr blaugrün, im entgegengesetzten Fall ist das Oel grasgrün. Vasmer (Brand. Arch. 37. S. 248) glaubt indeß, dieser Unterschied der Farbe möchte mehr von dem Alter des Öls herrühren, so nehmlich, daß frisch destillirtes, kupferhaltiges Cajeputöl stets bläulichgrün sey, dagegen durch Aussetzen an die Luft grasgrün werde, indem sich die gelbe Farbe, welche das Cajeputöl durch Berührung mit der Luft annimmt, mit dem Bläulichgrün der Kupferlösung mische. Er brachte ein gelbes und ein ganz grünes Cajeputöl mit blanken Kupferblechen in Berührung; das gelbe Öl nahm anfänglich eine zeisiggrüne Farbe

Digitized by Google

an, welche täglich dunkler und zuletzt grasgrün wurde; das völlig ungefärbte Öl erhielt dagegen eine bläulichgrüne Farbe, welche, nachdem die Luft längere Zeit darauf eingewirkt hatte, sich in eine grasgrüne Farbe veränderte. Mehrere Schriftsteller sind der Meinung, daß die grüne Farbe von den kupfernen Gefäßen herrühre, in welchen das Öl verschickt werde; die Versendung geschieht aber, wie schon **Martius sen.** (Schweigg. Journal. 3. B. S. 317. 1811) bewiesen hat, in grünen Glasbouteillen und auch **Dulk** (d. Preuß. Pharm. 3. Aufl. 1. B. S. 208) besitzt eine solche grüne **Originalflasche** mit Cajeputöl, wie sie von der ostindischen Compagnie in den Auctionen zu London verkauft werden. Der Kupfergehalt des Cajeputöls ist daher nach **Martius** wohl nur von der Unvollkommenheit der Destillationsanstalten abzuleiten, indem wahrscheinlich der kupferne Apparat nicht reinlich genug gehalten wird und eine freie Säure mit ins Spiel kommen kann, die auflösend auf das zum Theil oxydirte Kupfer wirkt. **Schönfelder** will auch gefunden haben, daß bei Rectification von kupferhaltigem Cajeputöl zu Ende derselben essigsaures Kupfersalz übergeht, auch das mit destillirte Wasser bedeutend sauer reagire. Eben so fand auch **Guibourt**, daß die grüne Farbe des Öls zum Theil von Kupfer herrühre, dieses aber höchstens nur $\frac{1}{71}$ Gran auf die Drachme betrage. Die grüne Farbe eines nicht kupferhaltigen Öls leiten Manche von einem grünen Harze her, allein es können andere Umstände mitwirken und die Ursache der grünen Farbe hervorbringen, da man bei der Destillation ätherischer Öle in Rücksicht der Farben derselben Gelegenheit hat, öfters die Erfahrung zu machen, wie ein und dasselbe Öl von verschiedener Farbe erhalten wird, ohne daß man im Stande ist eine bestimmte Ursche davon anzugeben. **Gärtner** (Trommsd. Journ. 20. B. S. 115. 1811) fand ein von Batavia erhaltenes grünes Cajeputöl völlig kupferfrei; bei der Rectification ging es wasserhell über, nur am Ende der Destillation erschien es etwas grasgrün gefärbt. Die in der Retorte zurückgebliebene Masse besaß die Consistenz des Terpentins, löste sich nur zum Theil in Alkohol, aber vollkommen in rectificirtem Terpentinöl auf. — **Berzelius** (Jahresber. 12. S. 238) hatte Gelegenheit eine Probe eines ächten von **Mellerborg** aus Jamaika mitgebrachten Cajeputöls zu untersuchen; dieses Öl war, als er es erst erhielt, schmutzig grasgrün; diese Farbe war nach zweijähriger Aufbewahrung in einer damit angefüllten und gut verschlossen Flasche, in eine blaßgelbe Farbe übergegangen, ohne Niederschlag. Von diesem Öl wurde ein wenig in Alkohol gelöst, mit einer Spur Salzsäure versetzt und ein polirtes Eisen hineingestellt. Aber selbst nach mehreren Tagen zeigte sich darauf keine Spur eines Kupferanflugs. — **Döbereiner** (Schweigg. Journ. LXIII. S. 484) dagegen hat in einem solchen ächten Oel aus Batavia, das ebenfalls in Glasflaschen versendet worden war, Kupfer gefunden. — **Stickel** destillirte eine Quantität frischer, im botanischen Garten zu Jena gewachsener Blätter von **Melaleuca hypericifolia** und erhielt ein Oel von gelblichgrüner Farbe (die nach einem Jahre blaßgelblich geworden war), das alle Eigen-

Digitized by Google

schaften des Cajeputöls besaß. Diesem scheint also die blaßgrüne Farbe an sich zuzukommen, allein die intensiv grüne Farbe des käuflichen Oels schreibt Stikel einem Kupfergehalt zu. Der Kupfergehalt wird durch Ammoniak nicht vollständig erkannt, aber sicher durch Cyaneisenkalium ermittelt, das den geringsten Antheil an Kupfer durch eine bräunliche Trübung anzeigt. Nach Basmer ist das Eisen vorzüglich geeignet den Kupfergehalt im Cajeputöl mit Sicherheit zu ermitteln. Man bringe das Oel in einem schmalen länglichen Glase mit einigen Stricknadeln in Berührung und setze das Gefäß auf ziemlich erwärmten Sand. Schon nach 1 Stunde werden bei vorhandenem Kupfer die Nadeln überkupfert seyn oder bei sehr geringem Kupfergehalte doch wenigstens einen Kupferanflug bekommen, und sollte das Oel seine grüne Farbe gänzlich verloren und eine gelbe angenommen haben, so kann man sicher schließen, daß das Oel mit Kupfer verunreinigt und nicht mit einem Pflanzenharz gefärbt sey. Bei dem von Döbereiner untersuchten, kupferhaltigen Cajeputöl ließ sich aber das Kupfer nicht durch die gewöhnlichen Reagentien, welche es aus Salzverbindungen scheiden, daraus trennen, sondern nur auf galvanischem Wege auffinden, daher der Zustand, in welchem es in diesem Oel befindlich war, noch unbekannt ist. — Das zum innerlichen Gebrauch bestimmte Cajeputöl muß, wenn es kupferhaltig befunden wird, durch Rectification gereinigt werden. Diese wird mit Zusatz einer hinreichenden Menge Wassers vorgenommen und das Oel so lange aus einer gläsernen Retorte überdestillirt, als es farblos übergeht. Das Cajeputöl zerfällt aber bei der Destillation in mehrere Oele von verschiedener Beschaffenheit, nehmlich in ein zuerst übergehendes, farbloses, von 0,916 sp. Gew. und starkem, durchdringenden Geruch, dann folgt ein hell olivengrünes Oel und endlich ein immer grüner werdendes Oel von 0,919 sp. G. Die beiden letzten Antheile Oel besitzen nicht den durchdringenden Geruch, wie das zuerst überdestillirte; der Rückstand ist von dunkelgrünlichbrauner Beschaffenheit, besitzt Honigconsistenz, einen Geruch nach Aloeharz und sein spec. Gew. ist etwas kleiner, als das des Wassers. Alkohol löst diesen Rückstand mit grüner Farbe auf, so daß der grüne Stoff des Oels Chlorophyll oder eine diesem ähnliche Substanz ist. Enthält das Oel Kupfer, so zeigt der zuletzt destillirende grüne Antheil des Oels Spuren davon, das meiste bleibt aber im Rückstande. Ein von Blanchet und Sell (Annal. d. Pharm. VI. u. VII.) untersuchtes ächtes Cajeputöl von hellgrüner Farbe und von 0,9274 spec. Gew. siedete bei 175° C., veränderte bei der Destillation für sich allein seine grüne Farbe ungefähr bei 120 in eine gelbliche, während das übergegangene Oel gänzlich ungefärbt war. Dasselbe besaß nun einen viel schwächern Geruch. Das zuerst übergegangene hatte ein spec. Gew. 0,9196 bei 25° und siedete bei 173°, das zuletzt übergegangene bei 175 C. Der Rückstand der Destillation bestand in einer geringen Menge einer harzigen Substanz, die im Platintiegel mit Hinterlassung eines kaum bemerkbaren schwarzen Flecks verbrannte, der bei Behandlung mit verdünnter Salpeters. sich auflöste, welche Auflösung aber mit Reagentien keine Spur von Kupfer er-

Digitized by Google

kennen ließ. Da die Destillation das Oel in mehrere Produkte trennt, von verschiedenem Geruch und verschiedener Consistenz, so hat Basmer die Entfernung des Kupfers mittelst thierischer Kohle angerathen, wozu man 16 Th. Oel mit 1 Th. nicht zu fein geriebener thierischer Kohle (2 Unzen Oel mit 1 Dr. Kohle) in Berührung bringt und das Gefäß in mäßige Wärme setzt. Nach dreißigstündiger Digestion und öfterm Umschütteln wird das Oel seine grüne Farbe gänzlich verloren haben und kaum gelblich gefärbt oder ganz wasserhell seyn. Reagentien lassen keine Spur Kupfer mehr darin entdecken, das sich dagegen in der angewandten Kohle durch Glühen, Digestion mit verdünnter Salpetersäure, Filtriren und Prüfung der Flüssigkeit mit Reagentien erkennen läßt. Das Kupfer kann auch aus dem Oel vollkommen entfernt werden, wenn man es mit einer Auflösung von Cyaneisenkalium schüttelt und dann von der wässerigen Flüssigkeit absondert; jedoch ist Döbereiners oben angeführte Erfahrung dabei zu berücksichtigen. Das Cajeputöl bleicht sich mit der Zeit, ist in starkem Alkohol leicht löslich und absorbirt viel salzsaures Gas, sich dadurch zuerst blau, dann violett und zuletzt schön amethystroth färbend. Vitriolöl färbt es orange, dann unter Entwicklung von schwefliger Säure carminroth; Salpetersäure wandelt es in einen gelben Balsam um, von eigenthümlichem Geschmack. In dem rectificirten Oel verwandelt sich Kalium in Kali, ohne daß sich das Oel dabei braun färbt. Jod löst sich darin ohne Explosion auf. Durch Schütteln mit Ätzammoniakflüssigkeit entsteht ein fast milchweißes Liniment, welches durch gelindes Erwärmen wieder zersetzt wird, wo dann das ausgeschiedene Oel nicht mehr grün, sondern gelb gefärbt, die Ammoniakflüssigkeit aber völlig farblos erscheint. Schwefelwasserstoffgas färbt das Oel augenblicklich gelbbraun, ohne es zu trüben oder einen Niederschlag darin zu veranlassen. Das Cajeputöl besteht aus 10 At. Kohlenstoff, 18 At. Wasserstoff, 1 At. Sauerstoff, läßt sich hienach betrachten als eine Verbindung von Terpentinöl (10 At. Kohlenstoff, 16 At. Wasserstoff), mit 1 At. Wasser (2 At. Wasserstoff, 1 At. Sauerstoff). Bisweilen kommt auch ein künstliches Cajeputöl im Handel vor, das aus Rosmarinöl, Kampher und Cardamomsamen erkünstelt und entweder durch Kupfer oder durch ein Pflanzenharz gefärbt worden ist. Man soll ein solches Oel daran erkennen, daß wenn man einige Tropfen davon auf Zucker tröpfle und diesen in Wasser zergehen lasse, sich der Kampher abscheide und in Flocken obenaufschwimme. Martius bemerkt aber, daß diese Probe wohl hinreichend sey, ein Oel zu prüfen, dem der Kampher auf eine ganz einfache Weise beigemischt ist, daß aber, wenn das Rosmarinöl durch wiederholte Rectification auch wohl mit Zusatz von etwas Kampher einen hohen Grad von Flüchtigkeit erhalten hat, diese Probe nicht entscheiden dürfte. Vergleichung mit ächtem Cajeputöl wird ein verfälschtes Oel am besten entdecken. Ein Gehalt an Terpentinöl wird durch Alkohol von 75 pC. gefunden, welcher zwar das Cajeputöl, aber nicht das Terpentinöl auflöst, welches letztere sich daher aus der milchigen Flüssigkeit ausscheidet. Absoluter Alkohol löst beide Oele auf. Ein von Blancher und Sell untersuchtes

Digitized by Google

verfälschtes Cajeputöl besaß eine minder lebhafte Farbe und eine geringere Durchsichtigkeit als das ächte Oel, sein Geruch war kampherartig, aber süßlich; der Siedpunkt bei 169° C. Bei der Destillation lieferte es ein vollkommen farbloses Oel, wovon das zuerst übergegangene vollkommen den Geruch nach Lavendelöl besaß und bei 164° kochte. (Der Siedpunkt des rohen Lavendelöls ist bei 165° C.) Das zuletzt übergehende roch schwach kampherartig, wodurch es sich wesentlich vom ächten Oel unterschied, und als Rückstand blieb eine nicht unbedeutende Menge gewöhnlicher Kampher. Es explodirte ferner mit Jod. Dieß Verhalten zu Jod, so wie der Siedpunkt sind sichere Merkmale der Verfälschung.

Oleum Calami. Kalmusöl. Von Acorus calamus. **Trommsdorff** erhielt aus 12 Pfund frischer Wurzeln 40 Gran Oel; **Bley** aber aus 10 Pfund getrockneter frisch gesammelter Wurzeln mit der Rinde 1 Unze 6 Drachmen. Das Oel besitzt eine röthlichgelbe oder hellbräunliche Farbe, eine etwas dickflüssige Beschaffenheit, riecht stark nach Kalmus, hat einen durchdringend gewürzhaft bitterlichen, kampherartigen Geschmack, röthet Lakmus nicht, löst Jod ohne bemerkbare Erwärmung auf und hat ein spec. Gewicht von 0,962. In Alkohol ist es sehr leicht löslich, trocknet an der Luft zu einer schmierigen, sauer reagirenden Masse ein und wird durch concentrirte Salpetersäure in ein festes Harz verwandelt.

Oleum Cardamomi, Cardamomöl. **Martius sen.** erhielt aus der Cardamomart, die unter dem Namen Cardamomum medium vorkommt, durch Destillation mit Wasser ein weißes, wenig ins grünlich fallende Oel, welches aber im Geruch und Geschmack mit dem Cajeputöl viel übereinkam. Aus dem kleinen Cardamomum (Cardamomum minus) erhielt er ebenfalls ein weißes Oel, aber von einem ungleich stärkern, kampherartigen, gewürzhaften Geruch und Geschmack. Gewöhnlich besitzt das Cardamomöl eine blaßgelbe Farbe; in Alkohol ist es leicht löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure braust es stark auf, einen weißen Rauch entwickelnd und sich in ein schwarzes Harz verwandelnd. Mit Salpetersäure gibt es ein hellgelbes Weichharz.

Oleum Carvi, Kümmelöl, aus Carum Carvi. Das Kümmelöl ist blaßgelb, bald braun, dünnflüssig, von durchdringendem Kümmelgeruch und scharf aromatischem Geschmack. In Wasser ist es wenig, in Alkohol leicht löslich. Mit Salpeters. bildet es ein schwarzes, schmieriges Harz unter Entwicklung von Kohlensäure. Verdünnte Salpetersäure darüber abgezogen, verwandelt es in Sauerkleesäure. Jod verpufft mit dem Oel nur sehr schwach und erzeugt damit eine dunkelrothbraune, harzige Materie.

Oleum Caryophyllorum, Nelkenöl. Aus den Gewürznelken durch Destillation bereitet. Die Preuß. Pharmac. vom Jahr 1799. schreibt zur Darstellung des Gewürznelkenöls vor, 2 Pfund zerstoßene Gewürznelken mit der achtfachen Gewichtsmenge Wasser in einer Retorte aus dem Sandbade so lange zu destilliren, bis die Hälfte der Flüssigkeit in die Vorlage übergegangen ist. Das sich in der Vorlage unter dem Wasser befindliche Öl

Digitized by Google

ist abzuscheiden, das Wasser aber wieder auf dieselben Nelken zurückzugießen und wie zuvor zu destilliren. Das jetzt noch erlangte Oel wird mit dem erstern zusammen aufgehoben. Um aber alles Oel zu gewinnen, ist es nothwendig, das übergegangene Wasser mehreremale auf den in dem Destillirgefäß befindlichen Rückstand zurückzugießen und abzuziehen.

Ostermeier erhielt aus 8 Pfunden Gewürznelken, die er zehn nach einander folgenden Destillationen unterwarf, 32 Unzen, aber dennoch waren die rückständigen Nelken noch nicht ganz vom Oel erschöpft. Das Besprengen und Einweichen mit Alkohol vor der Destillation, so wie der Zusatz des Kochsalzes gewährt keine größere Ausbeute. — Das käufliche Nelkenöl gehörte früher zu den theuren Oelen, und erst jetzt, wo der Nelkenbaum auf dem Continente Amerikas cultivirt wird, ist dasselbe im Preiße gefallen. Allein nach Martius's Angabe wird eine sehr bedeutende Menge Nelkenöl nicht aus den Gewürznelken selbst, sondern aus dem sogenannten Nelkenholze (den Nelkenstielen) dargestellt, dessen Preis mit den Nelken selbst in gar keinem Verhältnisse steht und das an Oel sehr ergiebig ist.

Das Nelkenöl sinkt im Wasser zu Boden, indem sein sp. Gew. 1,055 beträgt. Es ist eins der am wenigsten flüchtigen Oele und schwer überzudestilliren. Frisch destillirt ist es ungefärbt oder gelblich, dickflüssig, nimmt aber allmählig eine immer bräunere Farbe an. Sein Geruch ist stark nelkenähnlich, sein Geschmack feurig gewürzhaft, bitter, aber nicht sehr scharf. Das käufliche aus Holland kommende, schon in Indien destillirte Nelkenöl, ist dunkelbraun, brennend und sehr scharf, wahrscheinlich mit geistigem Gewürznelkenextract oder auch der Tinktur, vielleicht sogar mit einem andern schärfern Körper scharf gemacht und gibt, mit gleichen Theilen Wasser gemischt, eine bräunliche, trübe, milchige Flüssigkeit. Das rectifizirte Nelkenöl bleibt noch bei — 14—16° R. flüssig, löst sich wenig in Wasser, aber sehr gut in Alkohol, Äther, concentrirter Essigsäure und in fetten Ölen auf, wirkt weder auf Lakmus- noch auf Kurkumepapier, entzündet sich mit rauchender Salpetersäure und wird von verdünnter Salpetersäure in Sauerkleesäure verwandelt. Durch Chlor wird das Nelkenöl in eine grüne, dicke Flüssigkeit und durch Vitriolöl in ein purpurfarbiges Harz und eine farblose Flüssigkeit umgewandelt. Mit den Basen geht es salzartige Verbindungen ein und gibt mit Kali ein in schönen Schuppen krystallisirendes Salz. Mit Ätzsublimat erhitzt, erhält es eine Purpurfarbe, wobei sich Calomel erzeugt. Eben diese Farbe nimmt das Nelkenöl an, wenn es über Eisenfeile steht, ohne von dieser etwas aufzulösen.

Nach Ettling (Annal. d. Pharm. LX. S. 68) besteht aber das Nelkenöl aus 2 Oelen, die von einander geschieden werden können, wenn man es mit einer starken Kalilauge versetzt und destillirt; das eine geht dann mit dem Wasser über, und das andere bleibt mit dem Kali verbunden. Das erstere stellt einen sauerstofffreien, farblosen, öligen Körper dar, der leichter als Wasser ist, das Licht stark bricht, zwischen + 142—143° C. siedet, ein sp. Gew. von 0,918 bei + 8° hat, nicht durch Alkalien noch Kalium verän-

Digitized by Google

dert wird und dem Terpentinöl ganz gleich zusammengesetzt ist, nehmlich aus 10 At. Kohlenstoff und 16 At. Wasserstoff besteht. Dieses Oel verbindet sich in großer Menge mit trocknem Salzsäuregas, aber ohne Bildung einer krystallinischen Verbindung. Das mit Kali verbundene Oel nennt Ettling Nelkensäure. Man erhält sie, wenn man der obgenannten, rückständigen Kaliverbindung so viel Phosphorsäure oder Schwefelsäure zusetzt, als zur Sättigung des Kali erforderlich ist und die Flüssigkeit destillirt, indem sie hiebei als klares, farbloses, Lakmus röthendes Oel übergeht. Die Nelkensäure hat ein spec. Gew. von 1,079, siedet bei 243°, neutralisirt die Alkalien vollkommen und gibt mit Kali und Baryterde lösliche und krystallisirende Salze. Die nelkensauren Salze werden beim Abdampfen basisch, gleich den essigsauren Salzen. Leitet man trockues Ammoniakgas über Nelkensäure, so verbinden sich beide unter Erwärmen zu einer neutralen Substanz. Die Nelkensäure besteht aus 24 At. Kohlenstoff, 30 At. Wasserstoff, 5 At. Sauerstoff. — Das Nelkenöl setzt mit der Zeit Nelkenstearopten ab, welches sich nach Baget und Lodibert (Trommsd. n. J. XI. 1 St. S. 108) auch auf der Oberfläche des Kelchs und den Blumenblättern bei den molukkischen Gewürznelken als ein krystallinischer Anflug findet, welcher durch Abspühlen mit Alkohol getrennt werden kann, dagegen die bourbonischen Nelken nach Bonastre viel weniger von diesem Stoffe, und die aus Cajenne gar nichts davon enthalten. Derselbe Stoff, den man auch mit dem Namen Caryophyllin bezeichnete, wird auch erhalten, wenn man gröblich zerstoßene Gewürznelken eine Zeit lang mit Alkohol kocht und diesen heiß abfiltrirt; beim Erkalten schießen kleine weiße Krystalle an. Lauderer (B. Rep. n. R. 11. S. 91) bemerkte beim Auspressen einer durch Digestion an der Sonne bereiteten Tinct. Caryoph. am Boden des Glases Zusammenhäufungen von Krystallen, die sich bei der Prüfung als Nelkenölstearopten verhielten. Das Nelkenölstearopten bildet strahlig vereinigte Nadeln oder kugelförmig gruppirte, weiße, glänzende Krystalle, ist, von Oel befreit, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, in Alkohol schwerer als in Äther löslich, in der Wärme schmelzbar und verflüchtigt sich unter Verbreitung eines schwachen Harzgeruchs. Es besteht nach Dumas aus 20 At. Kohlenst., 32 At. Wasserst., 2 At. Sauerst., ist somit mit dem natürlichen Kampher isomerisch. — Eine andere neue, krystallinische Substanz aus den Gewürznelken hat Bonastre (J. d. Pharm. Oct. 1834. S. 365) beschrieben. Diese Substanz bildet sich nach einiger Zeit in dem starken, trüben, destill. Wasser der Gewürznelken. Sie krystallisirt in kleinen, weißen, durchscheinenden, perlmutterglänzenden, einige Linien langen Krystallen, die mit der Zeit gelb werden, schwach schmecken und viel weniger lebhaft riechen, als die Gewürznelken selbst. Alkohol und Äther lösen es in jedem Verhältniß auf. Salpetersäure färbt sie in der Kälte lebhaft blutroth, wie das flüssige Nelkenöl. Nach Dumas unterscheidet sich dieser Körper, den er mit dem Namen Eugenin bezeichnet hat, von dem Nelkenöl nur durch 1 At. Wasser weniger. Vom Caryophyllin (Nelkenölstearopten) ist er durch Krystallisation, Löslichkeit, Geschmack

Digitized by Google

und das Verhalten zu Salpetersäure verschieden. Dumas betrachtet das Eugenin und das Nelkenölstearopten als verschiedene Verbindungen desselben Radicals mit Wasser. Beide verdienen aber eine wiederholte, genaue Untersuchung. Dem Nelkenöl fast ganz ähnlich verhält sich das Öl aus Piment (Myrtus Myrica et Eugenia, Pimentfrüchte), welches blaßgelblich oder farblos und schwerer als Wasser ist. Werden die zerstoßenen Gewürznelken warm ausgepreßt, so erhält man eine bräunlich grüne, salbenähnliche Mischung; eine Verbindung von ätherischem Öl mit Wachs.

Das Nelkenöl ist immer noch manchen Verfälschungen unterworfen, vorzüglich mit dem ätherischen Öl des Copaivabalsams oder mit dem Copaivabalsam selbst. Sobald das Verhältniß des fremden Zusatzes nicht über ⅛ beträgt, sinkt es noch im Wasser unter und läßt sich mit rauchender Salpetersäure entzünden. Ächtes Nelkenöl behält, in Wasser getröpfelt, seine völlige Klarheit, und die Tropfen vereinigen sich am Boden wieder; das verfälschte dagegen verfärbt seine Oberfläche, wird mit einer weißlichen Haut umzogen und fließt nicht leicht zusammen, auch zeigt es, wenn man das Wasser davon abgießt, eine dickere Consistenz, wenn es vorher mit Alkohol versetzt war.

Oleum Castorei, Biebergeilöl. Es wird durch Destillation des russischen Biebergeils mit Wasser und öfteres Zurückgießen des Destillats erhalten. Dieses Öl ist weißgelb, auf dem Wasser schwimmend, von der Consistenz des Baumöls, sich gleich diesem an die Finger fettartig hängend, von starkem Biebergeilgeruch und scharfem, bitterm Geschmack. Es ist in Wasser nur wenig, in Alkohol dagegen leicht löslich.

Oleum Cascarillae, Cascarillöl. Durch Destillation von 8 Pf. gepulverter Cascarillrinde mit Wasser erhielt Trommsdorff (d. Journ. XXVI. St. 2. S. 130) 10 Drachmen gelblich weißes Öl. Dieses, nochmals über der Lampe rectifizirt, ging nun (mit Rücklassung von ein wenig eines dunkelgelben, dickflüssigen Öls in der Retorte) farblos über, nahm aber nach einigen Wochen wieder eine schwach gelbliche Farbe an. Das Cascarillöl, welches auch zum Theil grün oder blau erscheint, ist von starkem Cascarillrindengeruch, stechend bitter gewürzhaftem Geschmack und 0,938 spec. Gewicht, löst sich leicht in Alkohol, verbindet sich mit Jod ohne Erhitzung und entzündet sich nicht mit Salpetersäure, wird aber dadurch in ein hellgelbes, angenehm riechendes Harz verwandelt. — Das von dem Öl getrennte Cascarillwasser ist von angenehmem Geruch und kräftigem, aromatisch bitterlichem Geschmack; reagirt nicht sauer.

Oleum Cepae, Zwiebelöl. Die Zwiebel (Allium Cepa) gibt bei der Destillation mit Wasser ein weißes, scharfes, flüchtiges Öl, welchem sie ihre reitzende Eigenschaft verdankt und welches Schwefel aufgelöst hält, der die Ursache des widrigen Geruchs ist. In Berührung mit Kupfer erzeugt es Schwefelkupfer; wird das destillirte Zwiebelwasser mit Chlor behandelt, so fällt es nachher die Barytsalze.

Digitized by Google

Oleum Chamomillae. Kamillenöl. Das Kamillenöl (von Matricaria Chamomilla) wird am leichtesten durch Dampfdestillation der reinen Kamillenblumen mit Wasser erhalten. Es hat eine dickflüssige Consistenz, ist dunkelblau, fast undurchsichtig, durchdringend nach Kamillen riechend und hat einen bitterlich gewürzhaften, kamillenartigen Geschmack. Wenn die Blumen mit Kraut vermischt der Destillation unterworfen werden, so nimmt das Öl eine grünliche Färbung an. Durch Einfluß des Lichts und der Luft verändert sich die blaue Farbe des Öls in braun und es verdickt sich harzähnlich. Bei —6 geht es in den festen Zustand über. In Wasser ist es wenig löslich, leichter in Alkohol, dem 40fachen Volum desselben noch eine sehr gesättigt blaue Farbe ertheilend. Mit Vitriolöl und dann mit Wasser gemischt, entzündet es sich mit Explosion, unter Abscheidung eines orangefarbenen Niederschlags. Mit rauchender Salpetersäure färbt es sich dunkelbraun und setzt dann bei Zusatz von Wasser ein gelbbraunes weiches Harz ab, das nach und nach in den festen Zustand übergehend, einen Geruch nach künstlichem Moschus erhält. Mit Jod verharzt es sich ohne Entzündung und wird dunkelbraun. Die Kamillenblumen geben nicht immer die gleiche Quantität ätherisches Öl; Gamprecht erhielt von 110 Pfund trocknen Blumen 2 Unzen Öl (vom Pfunde also $8\frac{8}{11}$ Gran); Zeller von 60 Pf. 4 Jahr alter Kamillen auf 4malige Destillation nur 3 Drachmen (also vom Pfund 3 Gran) Öl, dagegen aber von 36 Pfund frischen Blumen durch 2 Destillationen 3 Drachmen Öl, somit von 1 Pfund 5 Gran, oder auf getrocknete Kamillen reducirt, da jene Kamillen $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ getrocknete gaben, vom Pfund ungefähr 25 Gran. Letztgenanntes Öl war etwas dünnflüssiger als das erstere, so wie es sich auch nach 2 Jahren von schönerer lasurblauer Farbe zeigte, als das aus den ältern trocknen Kamillen, welches mehr indigblau gefärbt war. Es ist daher zweckmäßiger das Öl aus frischen Blumen zu destilliren, da beim Trocknen und Aufbewahren der Vegetabilien die Öle durch Oxydation nach und nach verdickt, und somit wesentlich verändert werden. Buchner stellte auch einen Versuch an, das Kamillenöl aus eingesalzenen Blumen zu destilliren und erhielt sehr günstige Resultate, und auch Berg machte die Beobachtung, daß eingesalzene Vegetabilien verhältnißmäßig mehr Öl geben als getrocknete. (S. B. Repert. 25. S. 467.)

Das Kamillenöl kommt im Handel nicht bloß verfälscht, sondern auch ganz nachgemacht vor. Kop (B. Rep. 47. S. 411) erhielt ein solches Öl, welches sich wie ein nicht stark riechendes Zitronenöl, dem man einige Tropfen Kamillenöl und einige Tropfen schwefelsaurer Indigauflösung beigefügt hatte, verhielt. Böhm (B. Repertor. n. R. 1. B. S. 256) beschreibt ein Kamillenöl, welches eine schön sapphirblaue Farbe besaß und nicht ohne Kamillengeruch war, welcher der Grundlage des Ganzen, wahrscheinlich Pomeranzenöl, wie ein Boquet anklebte. Als der Stöpsel des Glases mehrere Male gelüftet worden, fing das Öl an, eine unfreundliche, mehr dunkle und grünliche Farbe anzunehmen, und als später ein Theil dieses Öls in ein anderes Glas gebracht wurde, wodurch die Einwirkung der Luft noch mehr

Digitized by Google

Spielraum erhielt, verlor sich der Kamillengeruch noch mehr, und die Farbe der Flüssigkeit wurde ganz hellgelb und jener eines etwas veralteten Pomeranzenöls ähnlich, welches, wenn es auch rein ist, nach längerer Zeit einen dem Terpentinöl ähnlichen Geruch annimmt. Ein ächtes Kamillenöl muß sich beim Schütteln mit Chlornatrum beinahe unverändert abscheiden, während sich bei einem verfälschten nur sehr wenig davon absondern wird. Übrigens entzündet sich auch ein mit Terpentinöl versetztes Kamillenöl, wenn es mit Jod in Berührung kommt.

Da das ätherische Öl in den Kamillenblumen immer nur wenig beträgt, dasselbe sich auch wegen seiner Dickflüssigkeit nur schwer von Wasser trennt, so hat die Preußische Pharmac., um es zum medizinischen Gebrauch zu bereiten, einen Zusatz von Zitronenöl gestattet und vorgeschrieben zu 60 Pfund Kamillenblumen, die im laufenden Jahr gesammelt worden sind, 1½ Unzen Zitronenöl zuzufügen und mit der hinreichenden Menge Wasser zu destilliren. Das gesättigt blaue und einen durchdringenden Kamillengeruch besitzende Öl ist durch die Benennung Oleum Chamomillae citratum von dem reinen, ohne Zusatz bereiteten Kamillenöl unterschieden worden. 50 Pfund alter Kamillen gaben nach Bley (Rep. 48. S. 93) 2 Unzen 3 Drachmen, nach der preuß. Pharmac. mit Zitronenöl destillirten, schön blauen Öls.

Dieselbe Pharmacop. gibt auch noch eine andere Vorschrift zur Bereitung eines zum äußerlichen Gebrauch bestimmten Kamillenöls. Nach derselben sollen 60 Pfund Kamillenblumen in einer Destillirblase mit 12 Unzen Terpentinöl und der hinreichenden Menge Wasser destillirt und nach Beendigung der Destillation das von dem destillirten Wasser geschiedene Öl unter dem Namen Oleum Chamomillae terebinthinatum aufbewahrt werden.

Buchner (d. Rep. 44. S. 385) erschöpfte getrocknete Kamillen mit Spirit. sulph. aeth., destillirte den durchgeseihten Auszug bis auf ¼ seines Volumens ab, versetzte die rückständige Flüssigkeit mit etwas Wasser und stellte dieselbe an einen kalten Ort. Das ätherische Öl sonderte sich zum Theil in Verbindung mit Chlorophyll als eine dickliche dunkelgelbgrüne gefärbte Flüssigkeit obenauf schwimmend ab, während das Harz in Verbindung mit einem andern Theil ätherischen Öls sich als eine grünlich bräunliche, weiße Masse zu Boden setzte. Das chlorophyllhaltige, ätherische Öl wog von 30,000 Grammen Blumen 1,18 Gramm. Es ist dunkelgelblichgrün, dickflüssig, in Wasser unlöslich und in demselben schwimmend, also ungefähr von gleichem specifischem Gewichte. An Geruch und Geschmack ist es von dem durch Destillation gewonnenen, blauen, dickflüssigen, ätherischen Kamillenöl kaum zu unterscheiden; von kaltem Alkohol wird es indessen nicht vollständig aufgelöst, indem einige Wachsflocken zurückbleiben. Mit Zucker abgerieben gibt es ein grünlich gelbes Elaeosach. Chamomill. vom sehr starkem Kamillengeruch und Geschmack, welches in Wasser aufgelöst ein kräftiges Kamillenwasser gibt, welches indessen eine gelbliche Farbe besitzt. Dieses noch mit Chlorophyll verbundene Kamillenöl kommt bedeutend wohlfeiler, als das durch Destillation gewonnene.

Digitized by Google

Das aus den römischen Kamillen (Anthemis nobilis) destillirte Öl, welche es in reichlicherer Menge liefern, als die gewöhnlichen Kamillen, ist nicht immer von blauer Farbe, sondern auch öfters gelb und nur wenig ins Bläuliche fallend, hat aber ebenfalls einen starken Kamillengeruch.

Oleum Cinae. Wurmsamenöl. Das durch Destillation mit Wasser aus dem Wurmsamen erhaltene Öl ist von weißer, etwas ins Gelbliche fallender Farbe, hat einen höchst durchdringenden Geruch, wie der Same, der aber mehr kampherartig scheint, und einen scharf bitterlichen, erst erwärmenden, dann kühlenden Geschmack; ist leichter als Wasser, ungemein flüchtig, in Äther und Alkohol leicht löslich, auch nehmen 2 Unzen Wasser einen Tropfen Öl vollkommen auf. Der ostindische Wurmsame liefert weit mehr Öl, und wie es scheint, auch ein specifisch etwas verschiedenes Öl.

Oleum Cinnamomi. Zimmtöl. Es wird aus der Rinde des Laurus Cinnamomum gewonnen. Zur Destillation dieses Öls werden die stärkern Rinden und der Abfall bei der Sortirung der Rinden angewendet. Die gepulverten Rinden nebst dem Abfall werden zuerst 24 Stunden in Meerwasser eingeweicht, dann mit Meerwasser und einem Zusatz von Kochsalz der Destillation unterworfen. Das Destillat, milchweiß aussehend, bleibt in gläsernen Schalen ruhig stehen, wo sich nach einigen Tagen das Öl, theils auf dem Wasser schwimmend, theils sich am Boden ansammelnd, ausscheidet. Beide Öle kommen im Handel mit einander vermischt vor. Das so gemischte Öl hat ein spec. Gew. = 1,035 bis 1,090, ist frisch hellgelb, etwas dickflüssig, bald aber eine bräunliche Farbe annehmend, riecht äußerst durchdringend, aber angenehm nach feinstem Zimmt und besitzt einen scharf aromatisch süßlichen Zimmtgeschmack. Es löst sich sehr leicht in Alkohol und ist auch in Wasser ziemlich auflöslich. Im Handel kommen zwei Sorten Zimmtöl vor, nehmlich chinesisches, welches eine dunkelrothe Farbe und einen unangenehmen, wandläuseähnlichen Geruch besitzt und deßhalb von geringerem Werthe ist, und ceylonisches, von dem die Unze 30 bis 40 Franken kostet. Dieses ist aber dennoch nicht rein, daher bereiteten sich Dumas und Peligot zum Behuf ihrer Untersuchungen dieses Öl selbst aus der Zimmtrinde durch Destillation mit Salzwasser, wo ihnen die Unze an 80—100 Franken zu stehen kam. Es mußte völlig gesättigte Kochsalzlösung angewandt und bei raschem Feuer destillirt werden. Dabei ging ein milchiges Wasser über, woraus sich das Öl absetzte, welches hierauf mit Chlorcalcium von Wasser befreit, und nun als rein zu betrachten war. Überläßt man das Öl mit Wasser sich selbst unter Luftzutritt, so füllt sich das oben aufschwimmende Wasser bald mit krystallinischen Nadeln oder Blättchen von ziemlichem Volumen; dieselben Krystalle entstehen in altem Zimmtöle, so wie, wenn man Sauerstoff durch das Öl leitet. Diese Krystalle sind bald für Benzoesäure, bald für Bernsteinsäure oder Zimmtölstearopten gehalten worden, sie sind aber eine eigenthümliche, später noch zu erwähnende Säure. Das Zimmtöl besitzt die Eigenschaft, sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen zu vereinigen und damit krystallisirbare Verbindungen zu geben, wovon die mit Basen dasselbe mehr der

Digitized by Google

Klasse der Säuren annähern. Mit kalter Salpetersäure verhält es sich dem Kampher sehr ähnlich; schüttelt man es damit zusammen, so vereinigen sie sich allmählig und verwandeln sich in eine krystallinische Verbindung, welche oft in langen, durchscheinenden, schiefen Prismen anschießt. Ein Theil des Öls geht nicht mit in die Verbindung und muß dann durch Einsaugung in Papier davon getrennt werden, wohl aber ist der Zutritt von Wasser zu vermeiden. Diese Verbindung besteht aus gleichen Atomen Zimmtöl, Salpetersäure und Wasser. Salzsäure verbindet sich ebenfalls mit Zimmtöl, wenn man sie gasförmig hineinleitet. Mit Ammoniakgas vereinigt es sich zu einem trocknen, festen Körper, welcher luftbeständig ist und sich leicht zu Pulver reiben läßt. Ätzkalilauge scheint nicht darauf zu wirken, erhitzt man aber das Öl mit festem Kalihydrat, so entsteht unter Wasserstoffgasentbindung ein Kalisalz, wie solches mit dem Bittermandelöl geschieht. Es ist daher wahrscheinlich, daß das Zimmtöl eine Verbindung des Wasserstoffs mit einem Radikal, welches Dumas und Peligot in Übereinstimmung mit Benzoyl, Cinnamyl nennen, besteht. Das Zimmtöl besteht aus 18 At. Kohlenstoff, 16 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff.

Die Zimmtsäure hat viele Ähnlichkeit mit der Benzoesäure, in kochendem Wasser aufgelöst setzt sie sich beim Erkalten in farblosen Krystallen wieder daraus ab. In den Krystallen ist die Säure aber mit Wasser verbunden; im wasserfreien Zustande ist sie aus 18 At. Kohlenstoff, 14 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff zusammengesetzt. Diese Säure entsteht auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, denn da das Oel aus 18 At. Kohlenstoff, 16 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff zusammengesetzt ist, so besteht die krystallisirte Säure aus 18 At. Kohlenstoff, 16 At. Wasserst. und 4 At. Sauerstoff. Wenn Zimmtöl ein Cinnamylwasserstoff ist, nehmlich aus Cinnamyl (18 At. Kohlenstoff, 14 At. Wasserstoff, 2 At. Sauerstoff) und 2 At. Wasserstoff besteht, so ist es klar, daß dabei das Cinnamyl mit 1 At. Sauerstoff die Säure bildet, und jene 2 At. Wasserstoff mit 1 At. Sauerstoff Wasser erzeugen. Ist das Zimmtöl feucht, so geht die Bildung dieser Säure viel geschwinder vor sich; es wird Sauerstoff absorbirt, aber kein Nebenprodukt dabei erzeugt.

Wird das Zimmtöl mit siedender, starker Salpetersäure behandelt, so ist ein Bittermandelgeruch zu bemerken und es wird Benzoesäure gebildet. Sehr complicirt ist die Einwirkung des trocknen Chlorgases auf das Zimmtöl. Ist die Einwirkung des Chlors in der Wärme vollendet, so bildet sich eine Substanz, welche in langen, weißen Nadeln sublimirt werden kann. Dabei bildet sich Salzsäure. Der neue Körper, welcher in seiner Zusammensetzung dem Chloral sehr nahe kommt, ist aus 18 At. Kohlenstoff, 8 At. Wasserstoff, 8 At. Chlor und 2 At. Sauerstoff zusammengesetzt. Es ist also Zimmtöl, worin die Hälfte seines Wasserstoffs durch eine gleiche Anzahl von Atomen Chlor ersetzt ist. Eine flüssige Verbindung mit Chlor soll sich vor der festen erzeugen, hat aber noch nicht rein erhalten werden können.

Digitized by Google

Das aus der Zimmtkassia erhaltene Öl (Oleum Cassiae cinnamomeae) von ebenfalls gelber ins Braune übergehender Farbe, riecht minder angenehm zimmtartig als das vorige Öl, hat auch einen mehr brennenden, scharfen, nicht so anhaltend süßlichen Geschmack als jenes; sein spec. G. ist 1,060 —1,095. Dieses und das ächte Zimmtöl haben starke lichtbrechende und sehr starke farbenzerstreuende Kräfte. Es besteht aus einem schweren und einem leichten Öl und scheint sich übrigens dem vorigen Öl gleich zu verhalten.

Oleum Citri. Zitronenöl. Aus den Schalen der Früchte von Citrus medica. Dieses Öl wird in Italien, vorzüglich in Sicilien, wie das Bergamottöl durch Auspressen oder durch Destillation mit Wasser genommen. Im letztern Fall geht zuerst ein dünnes wasserhelles, dann ein etwas dickliches, grünliches Öl über. Das im Handel vorkommende Öl ist blaßgelb, etwas trüb, dünnflüssig, auch bei — 30° C. noch nicht gefrierend, von starkem und angenehmem Zitronengeruch, scharfem gewürzhaftem, schwach bitterlichem Geschmack und 0,847 sp. G. Es reagirt schwach sauer. Nach längerer Zeit scheiden sich daraus Krystalle ab, und Bley fand deren in einer Flasche, in welcher mehrere Pfund Zitronenöl enthalten waren, abgesonderten Bodensatz, zum Theil aus zitronensaurem Bleioxyd bestehend. Das Oel selbst enthielt keine Spur von Blei aufgelöst; wahrscheinlich rührte das Bleisalz von den Gefäßen her, in welchen das Oel früher aufbewahrt worden seyn mochte. Das Zitronenöl wird vom Wasser nur in geringer Menge aufgelöst, absoluter Alkohol nimmt es aber in jedem Verhältniß auf, im Alkohol von 0,85 ist es jedoch nur zum 7ten Theil löslich. Verdünnte Salpetersäure, tropfenweise dem Zitronenöl zugesetzt, erzeugt darin einen schwarzen, im Wasser löslichen Niederschlag; concentrirte Säure verwandelt es aber in ein festes, gelbbraunes, durch Wasser fällbares Harz. Bei der Destillation mit Wasser liefert das Zitronenöl anfangs ein wasserhelles, bei 167 siedendes, zuletzt ein bei 175 siedendes, gelbliches Oel und läßt eine braungefärbte, krystallinische Substanz zurück, die durch Waschen mit Alkohol, Auflösen in Äther und Fällen der ätherischen Auflösung mit Alkohol rein und weiß erhalten wird und wahrscheinlich mit dem Hesperidin identisch ist. Gegen Reagentien und Lösungsmittel verhält sich das Zitronenöl wie das Terpentinöl, gibt auch mit dem salzsauren Gas zwei Verbindungen, die jedoch beide krystallisirbar sind. Es besteht aus 10 At. Kohlenstoff und 16 At. Wasserstoff, hat hienach mit dem Terpentinöl gleiche Zusammensetzung. Das ganze Zitronenöl besteht aus zwei isomerischen Oelen, deren eines mit Salzsäure eine feste, das andere eine flüssige (jedoch durch weitere Behandlung mit salzs. Gas ebenfalls feste) Verbindung liefert. Das erstere hat den Namen Citronyl, das andere den Namen Citryl erhalten.

Leitet man durch rectificirtes, mit Chlorcalcium entwässertes Zitronenöl trocknes salzsaures Gas, und überläßt die gesättigte salzsaure Flüssigkeit 24 Stunden sich selbst, so scheidet sie sich während dieser Zeit in einen festen krystallinischen Theil, während der übrige Antheil die flüssige Form beibehalten hat. Die feste Verbindung, der künstliche Zitronenölkampher, salzsaures

Digitized by Google

Citronyl, krystallisirt aus der heißen alkoholischen oder aus der ätherischen Lösung rein in weißen silberglänzenden Blättchen, hat einen der Tuberose ähnlichen Geruch, ist zerbrechlich, schmilzt bei 45°, sublimirt bei 50°, ohne sich zu zersetzen, kann aber bis zu 160 erhitzt werden, ehe sie ins Sieden kommt, wird bei dieser Temperatur zum Theil zersetzt unter Entwicklung von sauren Dämpfen und gesteht erst bei + 20 wieder. Der Zitronenölkampher ist wenig in Alkohol und leicht in Äther, in Wasser aber nicht löslich. In einem Destillirapparat mit Wasser erhitzt, schmilzt er und wird beim Erkalten des Wassers wieder krystallinisch ausgeschieden, er ist zum Theil zersetzt, das Wasser reagirt sauer. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht zersetzend auf denselben; in der Wärme wird er vollkommen zersetzt. Schwefelsäure zersetzt ihn schon in der Kälte, desgleichen auch salpeters. Quecksilberoxydul und Silbersalpeter; von Ätzkali erleidet er nur eine theilweise Zersetzung. Der Zitronenölkampher besteht aus 5 At. Kohlenstoff, 9 At. Wasserstoff, 1 At. Chlor, derselbe kann hienach als aus 1 At. einer Basis und 1 At. Salzsäure bestehend angesehen werden. Durch Destillation des Zitronenölkamphers mit Kali erfolgt eine nur unvollkommene Zersetzung; dagegen zerfällt er bei der Destillation in einer mit Ätzkalk angefüllten und nur wenig erhitzten Glasröhre völlig in Salzsäure und Citronyl. Letzteres ist ein vollkommen farbloses Oel, von aromatischem Tuberosengeruch und 0,8569 sp. Gew., welches bei 165 siedet und übrigens alle Eigenschaften des Zitronenöls hat. Einige Tropfen davon in eine mit trocknem salzs. Gas angefüllte Glasröhre gebracht, absorbiren eine große Menge des Gases; das Oel färbt sich bräunlich und giebt nach einigen Tagen festes salzsaures Citronyl.

Wenn in die von dem Zitronenölkampher abfiltrirte braune Flüssigkeit nochmals trocknes salzsaures Gas hindurchgeleitet wird, so verwandelt sich Alles in eine weiche krystallinische Masse, salzsaures Citryl, die, in erwärmtem Alkohol gelöst, beim Erkalten keine Krystalle gibt, sondern sich in eine ölige Substanz, die sich auf dem Boden ablagert, und in eine flüssige Säure zersetzt, welche in Alkohol gelöst bleibt. Das salzsaure Citryl scheint eben so zusammengesetzt zu seyn, wie das salzsaure Citronyl und liefert bei der Zersetzung mit Ätzkalk ohne Zweifel die schwer siedende, isomerische Modification des Zitronenöls, das Citryl. (S. Annal. der Pharm. VI. u. VII. B.)

Von dem Zitronenöl weicht das unter dem Namen Cedroöl, Ol. de Cedro im Handel vorkommende Oel etwas ab, indem es einen minder angenehmen Geruch als das ächte Zitronenöl besitzt. Ein anderes Cedrat oder Cedraot (Ol. de Cedrat) genanntes Oel ist von blaßgelber Farbe und hat einen aus Zitronen und unreifen Pomeranzen gemischten Geruch.

Oleum Cochleariae, Löffelkrautöl. Das Oel des Löffelkrauts (Cochlearia officinalis), von dem aus einer großen Quantität Kraut nur wenig erhalten wird, ist hellgelb, specifisch schwerer als Wasser, von durchdringendem Geruche des Krauts und einem sehr scharfen Geschmack. Seine Flüchtigkeit ist außerordentlich groß, denn es entweicht selbst aus wohlverstopften und mit Blase verbundenen Gläsern nach einiger Zeit, ohne den gering-

Digitized by Google

sten Rückstand zu hinterlassen. In Wasser ist es ziemlich leicht auflöslich, noch mehr aber in Alkohol. Durch rauchende Salpetersäure wird es in ein weiches knetbares Harz verwandelt. Aus dem destillirten Löffelkrautwasser scheidet sich, wenn es in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird, auf dem Boden eine ansehnliche Menge kleiner, platter, glänzender Krystalle ab, die wahrscheinlich ein Löffelkrautstearopten sind.

Oleum Balsami Copaivae, Copaivabalsamöl. Destillirt man Copaivabalsam für sich, wozu ein sehr hoher Hitzgrad nöthig ist, so geht ungefähr die Hälfte seines Gewichts Oel über, mit Rücklassung einer weichen, durchsichtigen, braunschwarzen, harzähnlichen Masse in der Retorte. Destillirt man es aus dem Balsam mit Wasser, so gehen 32 Unzen Wasser über, um 1 Unze Oel zu erhalten und das überdestillirte Wasser reagirt nicht sauer. Nach Stolze reagirt das mit Wasser erhaltene Oel schwach sauer, herrührend von mit übergeführtem gelbem Harze, dem diese Reaction zukommt. Durch Versetzen des Oels mit weingeistiger Ammoniakflüssigkeit, Reinigung desselben von der gebildeten Harzseife durch Waschen mit Wasser und nachherige Rectification wird das Oel rein erhalten. Das ohne Wasser erhaltene rectifizirte und durch Chlorcalcium entwässerte Oel ist gelbgrün, von empyreumatischem Geruch, kommt bei 250° C. ins Sieden, verhält sich aber mit dem durch Zusatz von Wasser destillirten Oel überein. Dieses letztere ist rectifizirt und entwässert ganz farblos, dünnflüssig, von aromatisch süßem Geruch, ohne Reaction auf Lakmus von 0,818 sp. G., siedet bei 245°, ist in Alkohol ziemlich leicht, in Äther in allen Verhältnissen löslich. Verbindet sich, in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche dem Sonnenlichte ausgesetzt, unter heftiger Erhitzung damit, während sich das Ganze erst gelb, dann blau und zuletzt grün färbt; zugleich überziehen sich die innern Wände der Flasche mit einem weißen krystallinischen Überzug. Es verbindet sich mit Jod ohne Verpuffung; entsteht eine Verpuffung, so ist es aus einem mit Terpentinöl versetzten Copaivabalsam destillirt worden. Von Salpetersäure von 1,32 sp. G. erfährt es bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, in der Hitze wird es aber durch diese Säure in einen harzartigen Körper verwandelt. Mit Königswasser verpufft es augenblicklich ohne Anwendung von Wärme. Durch Schwefelsäure wird es rothbraun gefärbt; hineingebrachtes Kalium bleibt unverändert. Das Copaivabalsamöl besteht aus 5 At. Kohlenstoff und 8 At. Wasserstoff, ist also mit dem Terpentinöl und Zitronenöl von gleicher Zusammensetzung. — Das Copaivabalsamöl verbindet sich mit Salzsäure zu salzsaurem Copaivyl. Dieses wird erhalten, wenn man trocknes salzsaures Gas durch das Oel leitet, wobei sich die Masse zuerst erwärmt, dann chocoladebraun wird und nun krystallisirt. Durch starken Druck zwischen Filtrirpapier läßt sich das salzsaure Copaivyl von ungesättigtem Oel befreien. Durch Auflösen in Äther und Fällen mit Alkohol wird es größtentheils in Krystallen erhalten. Es ist dem chlorsauren Kali dem Ansehen nach ähnlich, geruchlos, schmilzt bei + 54, kocht bei 185, ist nicht sublimirbar, löst sich nicht in Wasser, wenig in warmem Alkohol, sehr leicht in Äther, wird von heißer Schwefelsäure aufgelöst,

Digitized by Google

entwickelt bei weiterem Erhitzen damit Salzsäure und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch ab, wodurch es sich, so wie durch seinen Schmelzpunkt, von gleich zusammengesetztem salzsaurem Citronyl unterscheidet. Wird das salzsaure Copaivyl mit gepulvertem Schwefelblei erhitzt, so liefert es ein sehr stark nach Knoblauch riechendes, ölartiges Product, welches nicht entsteht, wenn Schwefelwasserstoffgas durch Copaivaöl geleitet wird. Die Lösung des salzsauren Copaivyl wird durch Silberlösung und salpetersaures Queckſilberoxydul zerlegt. Das Copaivaöl bildet mit der Salzsäure nur eine Verbindung, die mit der des salzsauren Zitronenöls isomerisch ist. Das Copaivabalsamöl wird jetzt als Arzneimittel gebraucht, zu welchem Zweck es aber aus dem Copaivabalsam durch Destillation mit Wasser und nachherige Rectification dargestellt werden muß.

Oleum Croci. Saffranöl. Der Saffran gibt bei der Destillation mit Wasser zwei Arten von Oel; das eine ist concret, weiß und schwimmt auf dem Wasser, das andere ist flüssig, gelb und zu Boden liegend. Dieses Oel hat einen scharfen, brennenden Geschmack und seine specifische Schwere unterscheidet sich wenig vom Wasser, denn die geringste Erschütterung bringt es auf die Oberfläche des Wassers, wo es sich dann nur sehr langsam wieder absetzt. Nach einiger Zeit wird es fest, bekommt ein weißes, krystallinisches Ansehen und wird dem gleichfalls bei der Destillation erhaltenen auf dem Wasser schwimmendem, weißem, festem Oel gleich. In Wasser ist das Saffranöl ziemlich leicht löslich. Das mit überdestillirte Wasser reagirt sauer.

Oleum Cubebae, Cubebenöl. Aus Piper Cubeba durch Destillation mit Wasser dargestellt. Es ist farblos, von ältern Cubeben aber dunkelgelb oder ambrafarbig, mit der Zeit dickflüssiger werdend, von gewürzhaftem Geruch und kampherartigem nicht scharfem Geschmack. Mit der Zeit setzt sich daraus Cubebenstearopten in geschobenen, vierseitigen Tafeln ab, welches schwach riecht und schmeckt, leicht schmilzt, sich verflüchtigt und in Alkohol, Äther und in Oelen leicht löslich ist. Das Cubebenstearopten besteht aus 16 At. Kohlenstoff, 28 At. Wasserstoff, 1 At. Sauerstoff.

Oleum Cumini, Römisch Kümmelsamenöl. Aus den Früchten von Cuminum Cyminum erhalten. Es ist weiß oder hellgoldgelb, sehr dünnflüssig und sich leicht vom Wasser abscheidend, stark nach dem Samen riechend, sehr gewürzhaft, scharf und ein wenig bitterlich schmeckend; von 0,975 spec. Gew. In Wasser ist es in bedeutender Menge löslich, aber noch viel leichter in Alkohol und Äther.

Oleum Foeniculi, Fenchelöl. Es wird aus dem Samen von Anethum Foeniculum mit Wasser destillirt, ist farblos oder gelblich (letztere Farbe zeigt es vorzüglich dann, wenn der Same lange in Wasser eingeweicht wurde), dünnflüssig, riecht und schmeckt angenehm süßlich, mild gewürzhaft, fenchelartig. Sein sp. G. beträgt 0,985, es zeigt keine saure Reaction, und löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Äther, in Wasser aber nur wenig auf. Durch Chlor und Salpetersäure wird es verharzt, durch Schwefelsäure aber,

Digitized by Google

die es leicht auflöst, in verschiedenartige Producte verwandelt. Das Fenchelöl gesteht unter + 8° R. zu einer krystallinischen Masse, die sich durch Auspressen zwischen Löschpapier in ein Stearopten und in ein Elaeopten zerlegen läßt. Das Stearopten, welches sich auch in perlmutterglänzenden Blättchen ausscheidet, wenn eine Auflösung des Fenchelöls in 90 PC. haltigem Alkohol bis auf + 8° R. erkaltet, ist bedeutend weniger flüchtig und weniger in Wasser auflöslich als das Elaeopten, welches auf dem Wasser schwimmt, sich darin in bedeutender Menge auflöst und welches zu Anfang der Destillation des ganzen Öls mit Wasser in einem größern Verhältniß als das Stearopten übergeht. Im Fenchelwasser scheidet sich in der Kälte das Stearopten aus, während das Elaeopten aufgelöst bleibt. Mit Salpetersäure prasselt das Stearopten stark auf, und Wasser scheidet dann daraus ein weiches, orangefarbenes, angenehm und schwach fenchelartig riechendes Harz ab. Das Fenchelstearopten, bestehend aus 10 At. Kohlenstoff, 12 At. Wasserstoff, 1 At. Sauerstoff hat mit dem Anisstearopten gleiche Zusammensetzung, und verhält sich auch übrigens wie dieses, so daß die Verschiedenheit des Fenchelöls vom Anisöl im Elaeopten liegen muß.

Oleum Galbani, Galbanumöl. Nach der preuß. Pharmacop. werden 2 Pfund Mutterharz mit der 8fachen Wassermenge aus der Destillirblase so lange destillirt, als das Öl vom Brenzlichen frei übergeht. Das Öl ist wasserhell oder nur wenig gelblich gefärbt und schwimmt auf dem mit überdestillirten Wasser. Der Geruch desselben ist dem Galbanum ähnlich, etwas kampherartig, der Geschmack bitterlich aromatisch, hintennach kühlend, sein spec. Gew. beträgt 0,916. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in ein gelbes Harz; mit Vitriolöl entsteht unter starkem Kochen ein schöner violetter Niederschlag. Durch trockne Destillation des Galbanums erhält man verschiedentlich gefärbte brenzliche Öle, von denen das anfangs übergehende eine blaue Farbe besitzt.

Oleum Hyssopi, Isopöl. Die Pflanze Hyssopus officinalis liefert ein blaßgelbes, grünliches, später bräunlich und dick werdendes Öl, von starkem Isopgeruch und scharfem kampherartigem Geschmack, das sich in Äther und Alkohol leicht auflöst und durch Salpetersäure in ein weiches Harz verwandelt wird.

Oleum Juniperi. Wachholderöl. Das ätherische Öl ist in den Wachholderbeeren in eignen Bläschen enthalten, die unmittelbar auf dem Kern liegen, und sich in ältern Beeren, wo das Öl zum Theil verharzt ist, leicht erkennen lassen. Man muß daher um das Oel zu gewinnen, die Beeren gut zerquetscht und am besten mit Salzwasser der Destillation unterwerfen. Das Öl, von welchem 8 Pfund unreifer noch grüner Beeren 2 Unzen, eben so viel reifer vorjähriger aber bloß ½ Unze lieferten, ist wasserklar oder bisweilen auch grüngelb, dünnflüssig, durchdringend aromatisch nach Wachholderbeeren riechend und einen balsamisch bitterlichen Geschmack besitzend. Das spec. Gewicht ist 0,911. An der Luft wird es schnell verharzt und auch in verschlossenen Gefäßen allmählig in einen dickflüssigen Zustand versetzt. Von

Digitized by Google

Wasser wird es in geringer Menge, und auch vom gewöhnlichen Alkohol nur schwer aufgelöst. Beim Vermischen des Öls mit starker Salpetersäure entsteht ein starkes Prasseln, und Wasser sondert aus diesem Gemisch ein zähes, orangefarbenes Harz ab. Mit Jod erhitzt sich das Öl stark, geringes Verpuffen und Entwicklung gelber und violetter Dämpfe erzeugend, wobei ein ziemlich dünnflüssiger, braungrüner, balsamisch harziger Rückstand bleibt. Das aus den unreifen noch grünen Beeren destillirte Öl besteht nach **Blanchet** und **Sell** aus zwei verschiedenen Ölen, von denen das eine bei der Rektification des Öls zuerst übergeht, das andere nur schwierig. Das aus den reifen, ältern Beeren erhaltene Öl läßt sich nicht in zwei verschiedene Öle trennen, sondern besitzt dieselben Eigenschaften, als das von dem vorigen zuletzt übergehende Öl, so daß es scheint, daß bei dem Reifen und Trocknen der Wachholderbeeren der flüchtigere Theil des Öls verflüchtigt werde. Das bei der Rectification zuerst überdestillirende Öl ist farblos, flüssig wie Terpentinöl, vom Geruche der Beeren, nebenbei aber auch dem der Tannennadeln; mit Salzwasser gewaschen, dann über gebranntem Kalk destillirt und durch Chlorcalcium von allem anhängenden Wasser befreit, besitzt es jetzt nur noch wenig Geruch, hat ein spec. G. von **0,8392**, kocht bei **124°** R. und oxydirt sich so leicht, daß, wie schon oben bei den allgemeinen Eigenschaften der sauerstofffreien Öle erwähnt wurde, eine kleine Quantität davon auf Papier gestrichen, sich verharzt. Mit gleichen Theilen absolutem Alkohol gibt es eine klare Lösung, die sich aber bei mehr Alkoholzusatz trübt, es löst sich auch, obwohl schwer, in schwächerem Alkohol so wie in gewöhnlichem Äther. Mit Jod explodirt es lebhaft; Kalium bleibt darin unverändert. Das zweite schwer destillirende Öl ist, über Ätzkalk rectificirt und durch Chlorcalcium von allem anhängendem Wasser befreit, etwas gefärbt, riecht sehr stark nach Wachholderbeeren, oxydirt sich an der Luft, besitzt ein sp. G. von **0,878**, siedet bei **164** R., löst sich in gewöhnlichem Alkohol schwer, leicht aber in absolutem Alkohol und explodirt nicht mit Jod. Beide Wachholderbeeröle haben mit dem Terpentinöl gleiche Zusammensetzung, bestehen daher aus **10** At. Kohlenstoff und **16** At. Wasserstoff. Ihr Verhalten zur Salzsäure ist noch unbekannt. Ein **Wachholderölhydrat** (früher **Wachholderkampher** genannt) wird als ein in sehr feinen Nadeln krystallisirender Niederschlag erhalten, wenn man zu mit Kochsalz destillirtem Wachholderbeeren-Wasser Ätzlauge setzt. **Zaubzer** (B. **Repert.** 22. B. S. **415**) fand in einer Flasche Wachholderöl, die mehrere Jahre ruhig gestanden hatte, am Boden Krystalle, die ebenfalls Wachholderölhydrat waren. Dasselbe ist geruch- und geschmacklos, schwerer als Wasser und verbrennt wie ein flüchtiges Oel. In **200** Th. kaltem, etwas leichter in kochendem Wasser ist es löslich, so wie in Alkohol und Äther. Aus der erkaltenden, alkoholischen Lösung krystallisirt es in federartigen Krystallen und verhält sich übrigens dem Terpentinöl völlig gleich. — Das Wachholderbeeröl kommt im Handel öfters mit Terpentinöl verfälscht vor, welches zugleich mit den Wachholderbeeren in die Destillirblase geschüttet wird. Ein solches Öl besitzt ein bedeutend geringeres sp. G. als das ächte Öl. — Das

Digitized by Google

aus dem Wachholderholz deſtillirte Öl (Oleum Ligni Juniperi) iſt waſſerhell, dünnflüſſig, ſtark nach Wachholderbeeren riechend, bitterſcharf balſamiſch ſchmeckend, von 0,870 ſpec. Gew., reagirt ſauer, verpufft mit Jod. Hagen (Lehrb. d. Apothekerk. 1. Th. S. 442) erhielt aus 15 Pfunden Holz nur 4 Loth Oel, welches ſo dicklich war, wie warmgemachter venediſcher Terpentin.

Oleum Laurocerasi, Kirſchlorbeeröl. Zur Gewinnung des Oels werden die friſchen in den Monaten Julius oder Auguſt geſammelten Kirſchlorbeerblätter mit wenig Waſſer der Deſtillation unterworfen. Das Oel iſt anfangs hellgelb, ſpäter bräunlich werdend, iſt auch zuweilen von ſchön purpurvioletter Farbe, dickflüſſig, von feinem, dem rohen Bittermandelöl ähnlichen, Geruch und Geſchmack und eben ſo giftig als dieſes. Es gehört zu den blauſäurehaltenden Oelen und verhält ſich in ſeinen Eigenſchaften dem Bittermandelöl ziemlich ähnlich, ſcheint auch an der Luft dieſelben Veränderungen zu erfahren, die das Bittermandelöl erleidet.

Andere blauſäurehaltende Oele, die ſich dem Bittermandelöl und Kirſchlorbeeröl analog verhalten, ſind: a.) das Kirſchenkernöl, Oleum Cerasorum nigrorum von Prunus Cerasus, b.) das Pfirſichblätteröl, von den im Julius geſammelten jungen Pfirſichzweigen und das Pfirſchkernöl (Oleum Persicorum). Das Ahlkirſchenrindenöl (Oleum corticis Pruni Padi), aus der friſchen Rinde von Prunus Padus deſtillirt, iſt waſſerhell, riecht etwas von dem Bittermandelöl verſchieden, widerlich, verhält ſich aber übrigens den andern genannten Oelen gleich. Löwig fand, daß das gereinigte Oel ſich bei Luftzutritt vollſtändig in Benzoeſ. verwandelte. Die Analyſe zeigte ebenfalls dieſelbe Zuſammenſetzung wie reiner Benzoylwaſſerſtoff. Auch die Wurzel von Pyrus aucuparia, Rhamnus Frangula, und noch mehre andere durch Bittermandelgeruch ausgezeichnete Pflanzen, wie die Blüthen von Mespilus oxyacantha, Plantago media u. ſ. w. ſcheinen beim Zuſatz von Waſſer blauſäurehaltige, ätheriſche, dem Bittermandelöl ähnliche Oele zu bilden.

Oleum Lavandulae, Lavendelöl. Das in der Heimath des Lavendels (Lavandula Spica) aus der blühende Pflanze deſtillirte Oel, hat völligen Geruch der Lavendelblüthe, iſt hellgelblich oder grünlichgelb, ſpäter dunkler werdend, dünnflüſſig, und von brennend gewürzhaftem, bitterlichem Geſchmack. Sein ſpec. Gew. iſt 0,948; das bei der Rectification zuerſt übergehende ſehr leichte Oel zeigt aber nur ein ſpec. Gew. von 0,872. In Alkohol iſt es ziemlich leicht löslich, mit Jod verpufft es ſtark und geht unter Entwicklung gelber Nebel in eine dunkelbraune harzähnliche Maſſe über. Wird eine Miſchung aus Lavendelöl und Salzſäure der Deſtillation unterworfen, ſo geht zuerſt eine etwas ſchwach gefärbte Säure über, dann folgt ein gelbes bernſteinölartig riechendes Oel; der Rückſtand iſt ſchwarz. Es ſetzt ſich mit der Zeit daraus ein Stearopten in ineinander verflochtenen Blättern ab. Nach Prouſt (Crell. chem. Ann. 1792. 1. St. S. 232) enthält das Lavendelöl unter allen ätheriſchen Oelen den meiſten natürlichen Kampher, der

Digitized by Google

sich beim Verdunsten des Oels an freier Luft bei 15° R. daraus krystallisirt. Es scheint schon völlig mit Kampher gesättigt zu seyn, denn als Proust in einem in der Provinz Murcia destillirtem Oel $\frac{1}{16}$ von dem, aus einem andern Theil des Oels dieser Pflanze erhaltenen Kamphers in der Wärme auflöste und das Oel bis auf + 7 R. abkühlen ließ (eine Temperatur, in welcher jenes Lavendelöl nichts von seinem Kampher absetzt), so krystallisirte sich ¼ Kampher mehr heraus, als aufgelöst worden war.

Oleum Ledi palustr., Porsch oder wildes Rosmarinöl. Das Kraut von Ledum palustre gibt bei der Destillation mit Wasser nach Westring ein Destillat von angenehmem, einigermaßen rosenähnlichem Geruch; nach Hagen aber besitzt das über das Kraut abgezogene, bitterlich gewürzhaft schmeckende Wasser einen betäubenden Geruch und scheidet ein gelbes Oel aus, das ebenfalls brennend gewürzhaft schmeckt und betäubend riecht. Das Oel gibt ein in zarten weißen Prismen erscheinendes Stearopten, das im reinen Zustande geruchlos ist, aber noch mit Elaeopten vermengt, einen betäubenden, den Kopf einnehmenden Geruch ausstößt.

Oleum Convallar. majal. Maiblumenöl. Herberger ließ in einem Destillirapparate über in einem Sack aufgehängte Maiblumen Wasserdämpfe streichen, und erhielt aus 12 Unzen derselben 0,05 Grm. einstrahlig-krystallinischen Oel-Hydrats oder Stearoptens, von äußerst heftigem, Kopfweh verursachendem Geruch. Das mitdestillirte Wasser wurde spurweise trübe, und nahm nach einigen Tagen einen sehr lieblichen, in der Nähe aber ebenfalls unangenehmen, heftigen Geruch nach Maiblumen an.

Oleum Macis, Muskatenblüthenöl. Wird in Ostindien aus dem die Muscatnuß umgebenden netzförmigen Gewebe (Muskatenblüthe genannt) durch Destillation mit Wasser bereitet. Das Oel ist wasserhell oder gelbröthlich, von etwas dicklicher Consistenz, angenehmem, der Muskatenblüthe ähnlichem Geruch und gewürzhaftem, nicht sehr scharfem Geschmack. Spez. Gew. des rectificirten Oels 0,931. In Alkohol ist es leicht löslich; mit Ätzalkalien gibt es seifenartige Linimente; mit Jod sulmnirt es heftig. Nach einiger Zeit setzt es Muskatenölstearopten in durchsichtigen, dem Candiszucker ähnlichen Krystallen ab, die an der Lichtflamme brennen und sich in Alkohol, Terpentinöl und Mandelöl nur in der Siedhitze lösen. Auch eine große Menge Wasser löst dieses Stearopten auf.

Oleum Majoranae, Majoranöl. Die Majoranpflanze (Origanum Majorana) liefert bei der Destillation mit Wasser ein gelblich oder grünlichgelbes Öl, das durch Rectification hell und farblos wird. Das unrectificirte Öl hat einen scharfen, schwachen Münzgeschmack, das rectificirte hat aber die Schärfe verloren, und besitzt dann einen erwärmenden, etwas bitterlichen Geschmack und einen starken Majorangeruch. Es enthält viel Stearopten, das sich daraus als eine weiße, salzartige Masse absondert, nach Keuger (Pfaff Mat. med. IV. 158) geht es fast ganz bei langem Stehen in dasselbe über. Das Majoranölstearopten ist nur theilweise sublimirbar, verbrennt mit nicht rußender Flamme und löst sich in kochendem Al-

Digitized by Google

kohol und Äther leicht auf. Nach Hagen scheidet sich aus dem Majoranöl auch Benzoesäure aus. Das Majoranöl wird zur Verfälschung des Pfeffer- und Krausemünzöls verwendet, kommt aber selbst häufig mit Dostenöl oder Zitronenöl versetzt vor.

Oleum Meliloti, Melilotenöl. Die Melilotenpflanze (Melilotus officinalis) verdankt ihren, der Tonkabohne ähnlichen Geruch, einem ätherischen Öl, das sich aber nur in fester Gestalt, als ein Stearopten, daraus darstellen läßt. Zur Darstellung desselben werden die grob gepulverten Summitates Meliloti mit Alkohol von 35° B. erschöpft, von der erhaltenen Tinktur der Alkohol abdestillirt, der Rückstand der Ruhe überlassen, das sich auf der Oberfläche desselben abscheidende Fett abgenommen, die darunter befindliche Flüssigkeit zur Syrupsdicke verdampft und nun 48 Stunden lang ruhig stehen gelassen. Es setzen sich darin eine große Menge Krystalle ab, so daß fast alles zu einer Masse gerinnt. Durch Abwaschen derselben mit kaltem Wasser, nachheriges Auflösen in kochendem Wasser, Behandeln der heißen Auflösung mit Thierkohle und Erkaltenlassen des Filtrats, wird das Stearopten rein erhalten. Fontana (Pharm. Centr. Bl. 1833. S. 684) beobachtete die Abscheidung dieses Stearopten auch auf den in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrten, trocknen Melilotenblüthen in Gestalt kleiner Krystalle. Es krystallisirt in weißen, seidenglänzenden Nadeln oder kurzen zweiflächig zugespitzten Prismen, ist schwerer als Wasser, von stechendem Geschmack, Melilotengeruch, beim Erhitzen an der Luft zu einer durchsichtigen, beim Erkalten sich trübenden und ein Gewirr von Krystallen darstellenden Flüssigkeit schmelzend, bei stärkerer Erhitzung in weißen Dämpfen verfliegend, deren Geruch sich den bittern Mandeln entfernt nähert, und sich in verschlossenen Gefäßen zu weißen Nadeln sublimirend. In kaltem Wasser ist es nicht merklich löslich; in heißem leicht, beim Erkalten ausfallend und in einer gesättigten, wässerigen, heißen Lösung zu Öl schmelzend, das beim Erkalten eine ziemlich harte Masse gibt. Wird seine heiße, wässerige Lösung der Destillation unterworfen, so geht ein Destillat über, das dem über die Melilotenblumen abgezogenen Wasser ähnlich ist. In Alkohol und Äther ist es leicht löslich, durch freiwillige Verdunstung herauskrystallisirend. Alle Lösungen sind völlig neutral und werden vom Bleiessig reichlich gefällt. Es wird auch von allen Säuren unverändert aufgelöst und nur von Salpetersäure und Schwefelsäure in der Hitze zerlegt. Alkalien lösen es nicht auf.

Das Melilotenstearopten (Melilotin) ist mit dem in der Tonkabohne aufgefundenen Coumarin völlig übereinstimmend, welches durch Behandeln der Tonkabohnen (aus denen es zuweilen von selbst krystallisirt), mit Äther, Verdampfen des Auszugs und Ausziehen des mit Fett vermischten Rückstandes mit Alkohol, Entfärben der alkoholischen Lösung mit Thierkohle und Verdampfen des Filtrats dargestellt wird. Es besteht aus 3 At. Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff, 2 At. Sauerstoff. — Vogel glaubte in der Tonkabohne so wie in den Meliloten Benzoesäure gefunden zu haben, Guibourt zeigte aber, daß die von Vogel aus der Tonkabohne dargestellte Substanz ein eig-

Digitized by Google

ner Stoff (Coumarine) sey, den er auch später in den Meliloten nachgewiesen hat; es ist also die bei Acid. benzoic. S. 39 erwähnte Angabe, daß sich Benzoesäure in den Meliloten finde, unrichtig.

Oleum Melissae, Melissenöl. Das Melissenkraut (Melisse officinalis) liefert eine nur sehr geringe Menge Oel, das aus der frischen blühenden Pflanze destillirt eine nur wenig ins Gelbliche fallende Farbe besitzt, die mit der Zeit aber gelbbräunlich wird, einen lieblichen Citronengeruch verbreitet und auf der Zunge einen aromatischen, nicht scharfen Geschmack hinterläßt. Zuweilen erhält man ein theilweis schwereres Oel als Wasser, das sich an die Wände des Recipienten anhängt. Die getrocknete Pflanze gibt mehr, aber schwächer riechendes Oel, als die frische, das auch gleich anfangs dunkler gefärbt erscheint. Nach Schulz soll auch das Kraut nach dem Abblühen bedeutend mehr ätherisches Oel liefern als vorher. Jeder Tropfen Salpetersäure, der in dieses Oel getröpfelt wird, bringt einen schwarzen Niederschlag hervor, der nach dem Auswaschen ein dunkelbraunes Harz zurückläßt. In Alkohol ist das Öl leicht löslich.

Oleum Menthae crispae, Krausemünzöl. Aus der Krausemünze (Mentha crispa) wird in trocknen Sommern bisweilen von 1 Pfund Kraut 3 Quentchen Öl gewonnen, Bley erhielt aber von 24 Pfund trocknen Krausemünzblättern nur 5 Unzen 2 Drachmen. Das Krausemünzöl ist von grüngelber oder blaßgelber Farbe, mit der Zeit dunkler gelb oder rothgelb werdend, dünnflüssig, von durchdringendem Geruch der Pflanze, und bitterlich aromatisch, brennend schmeckend, mit zuletzt kühlender Empfindung, die jedoch weniger stark ist, als diejenige, welche das Pfeffermünzöl im Munde hervorbringt. Spec. Gewicht 0,975. Bei sehr starker Kälte gesteht es im Momente der Berührung; das frisch bereitete Oel gibt mit Jod ziemlich starke Reactionen mit Entwicklung von Wärme und violetten Dämpfen, wobei die Mischung dunkelbraun erscheint. Das Oleum Menthae crispae terebinthinatum (Terpentinölhaltiges Krausemünzöl) der Preuß. Pharm. wird auf die Weise bereitet, daß man zu 30 Pfund Krausemünzkraut, 2 Pfund Terpentinöl und die erforderliche Menge Wasser setzt und aus der Blase destillirt.

Oleum Menthae piperitae, Pfeffermünzöl. Das aus der frischen Pfeffermünze (Mentha piperita) mit Wasser destillirte Oel ist stets blaßgelb oder blaßgrünlich und 100 Pfund des frischen Krauts gaben Raybaud 6 Unzen 2 Drachmen Oel, während Bley von 24 Pfund getrocknetem Kraute 3 Unzen 6 Drachmen Oel erhielt. Das rectificirte Oel ist ganz farblos. Das Pfeffermünzöl ist von dem durchdringendsten Pfeffermünzgeruch, verdunstet leicht und hat einen stark brennenden, kampherartigen Geschmack mit einer Empfindung von Kühlung begleitet, wobei man zugleich deutlich die Ausdehnung im Munde verspührt. Das nicht rectificirte Oel läßt auch dabei eine Bitterkeit im Munde zurück, die bei dem rectificirten fast ganz verschwunden ist. In die Wangen unter den Augen eingerieben, reizt es diese heftig zu Thränen, und stärkt hintennach das Sehvermögen. Sein spec. Gew.

Digitized by Google

ist 0,902. Es ist leicht in Alkohol und Äther, aber schwer in Wasser löslich. Die alkalischen Laugen nehmen es auf, ohne daß sich das Oel mit dem Alkali verbindet. Nach Winkler löst sich Jod in dem Pfeffermünzöl auf unter gelinder Erwärmung, zu einer dunkelrothbraunen, ziemlich dünnflüssigen, sauer reagirenden Flüssigkeit. Bei — 22° R. bilden sich in dem Oele haarförmige Krystalle, die jedoch den Geschmack des Oels behalten. Pfeffermünzstearopten erhielt Philipp, als er ein, mit einem Nebengeruch behaftetes, Pfeffermünzöl mit Wasser, worin kohlensaures Kali aufgelöst war, destillirte, wo zuletzt eine weiße Masse übergieng, welche fett anzufühlen war, in der Kälte schwach, in der Wärme aber stark nach Pfeffermünze roch und bitterlich, hinterher stark kühlend schmeckte. Dieses Stearopten braunte und verflüchtigte sich mit einer, der des Kamphers ähnlichen Flamme, löste sich nicht in Wasser auf, leicht aber in Äther und Alkohol, gieng aber mit Alkalien keine Verbindung ein. Aus dem aus frischem Kraut erhaltenen Oel ließ sich jedoch bei Befolgung eines ähnlichen Verfahrens kein Stearopten ausscheiden, während jedoch Gaubius die Bemerkung machte, daß sich in einem, durch Abziehen über gehörig ausgewachsenes und trocknes Pfeffermünzkraut erhaltenen, sehr gesättigten, Pfeffermünzwasser außer einer, aus vielen zarten, weißen, der Länge nach zusammenhängenden, Faden zusammengewachsenen Masse, die auf der Oberfläche schwamm, durch und durch durchscheinende haarförmige Krystalle zeigten, die sich als Pfeffermünzstearopten verhielten. Dublanc (Journ. de Chem. med. VI. 160) beobachtete bei einem bis auf — 8 erkalteten käuflichen Pfeffermünzöl die Ausscheidung dreiseitiger Prismen, die einen scharfen, beißenden, etwas ranzigen Geschmack besaßen, sich in absolutem Alkohol und Äther auflösten und aus der Auflösung in Alkohol durch Wasser gefällt wurden. Dieses Stearopten schmilzt bei + 20, brennt nicht in der Lichtflamme, löst sich mit rother Farbe in Salpetersäure auf und wird zuletzt davon in Sauerkleesäure verwandelt. — Das aus Amerika kommende Pfeffermünzöl ist wasserhell, von durchdringendem Pfeffermünzgeruch, der jedoch minder angenehm ist, als der des selbstbereiteten, auch ist sein Geschmack weniger brennend und durchdringend als bei letzterem. Das krystallisirte Stearopten, was sich aus diesem Oele bei einer dem Nullpunkt nahen Temperatur absetzt, riecht und schmeckt nach dem Auspressen zwischen Fließpapier im höchsten Grade nach Pfeffermünze, schmilzt bei + 20 R. und verflüchtigt sich ohne Zersetzung. Es ist wenig löslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Äther und Oelen. Ein kupferhaltiges Pfeffermünzöl änderte nach einiger Zeit seine schön smaragdgrüne Farbe ins Olivengrüne, während sich ein rostfarbiger Niederschlag aus dem Oele absetzte und nach 7 Monaten war das Oel blaßgelb geworden. Von dem ausgeschiedenen Kupferoxydul abgegossen, wurde das Oel bei Luftzutritt bald olivengrün und endlich aufs Neue sehr schön smaragdgrün, und ging wieder ins Blaßgelbe zurück, als es wiederholt luftdicht verschlossen wurde. Das Pfeffermünzöl wirkt daher bei abgehaltener Luft desoxydirend auf das Kupferoxyd, welches letztere aber bei Zutritt der Luft wieder Sauerstoff aufnimmt.

Digitized by Google

Oleum Millefolii, Schafgarbenöl. Die Pflanze Achillea Millefolium enthält in allen ihren Theilen ein ätherisches Oel. Das der Wurzel ist farblos, das aus dem Kraut destillirte ist von schön dunkelblauer Farbe und von butterartiger schwerflüssiger Consistenz, das der getrockneten Blumen ist ebenfalls gesättigt dunkelblau und endlich das aus den Samen gezogene Oel besitzt eine grüne Farbe. Das blaue Oel verliert später die Farbe, hat einen der Schafgarbe ähnlichen Geruch, schmeckt gewürzhaft kampherartig, löst sich in Alkohol und Äther und erhitzt sich mit Jod schwach unter Entwicklung von Joddämpfen.

Oleum Myrrhae, Myrrhenöl. Das Myrrhenöl wird aus der Myrrha auf dieselbe Weise wie das Mutterharzöl (Ol. Galbani) dargestellt. Es ist ungefärbt, mit der Zeit gelblichwerdend, dünnflüssig, wie Myrrhenharz riechend, anfangs mild, balsamisch, hinterher kampherartig schmeckend und ein größeres sp. Gew. als das Wasser besitzend. An der Luft verdampft es nur einem kleinen Theil nach, und hinterläßt einen klebrigen Firniß. In Alkohol, Äther und fetten Oelen ist es leicht löslich, aber nicht mit Alkohol destillirbar. Der ätherischen Lösung entzieht wässerige Salzsäure das Oel, eine untere, dunkelpurpurrothe Schicht bildend, während der Äther sich ungefärbt auf die Höhe begibt. Mit Vitriolöl gibt das Myrrhenöl ein dunkelrothes Gemisch, aus welchem Wasser weiße Flocken scheidet; mit Salpetersäure bildet es aber nur eine trübe blaßrothe Flüssigkeit.

Oleum Nucistae aethereum, Muskatnußöl. Das aus den Muskatnüssen in der Heimath des Muskatbaums durch Destillation mit Wasser dargestellte, flüchtige Öl, ist fast farblos oder blaßgelb, ziemlich dünnflüssig, aromatisch erwärmend, scharf und stechend schmeckend, aber weniger als die Muskatnüsse riechend, von **0,920** spec. Gewicht. Es besteht aus einem leichten, auf dem Wasser schwimmenden, höchst aromatischen und aus einem in Wasser niedersinkenden, weißen, butterartigen, in der Hand schmelzenden Öl (Muskatnußstearopten), welches aromatisch riecht und schmeckt, über + 80 R. erhitzt, erst wie Oel schmilzt und dann, unter Hinterlassung eines braunen, kohligen, Fettflecken verschwindet. In kochendem Wasser ist das Muskatölstearopten leicht löslich, so daß die erkaltete Flüssigkeit zu einer schneeweißen, krystallinischen Masse erstarrt. Alkohol, Äther, so wie warme, flüchtige und fette Öle nehmen es ebenfalls leicht auf. Mit rauchender Salpetersäure färbt es sich braun und nimmt zugleich einen Geruch nach künstlichem Moschus an.

Oleum Origani cretici, cretisches Dostenöl, spanisch Hopfenöl. Dieses Oel wird aus den Ähren von Origanum creticum und andern Arten Origanum im südlichen Europa durch Destillation bereitet. Es ist hell, strohgelb, später rothbraun werdend, dünnflüssig, von starkem, durchdringendem, gewürzhaftem Geruch und scharfem, brennendem Geschmack. Sein spec. Gew. beträgt **0,946**. Bley fand in diesem Öl eine Absonderung von benzoesaurer Kalkerde.

Digitized by Google

Oleum Origani vulgare, Dostenöl. Aus der blühenden Dostenpflanze (Origanum vulgare) wird durch Destillation eine ansehnliche Menge strohgelbes, flüchtiges Öl erhalten, von scharfem, aromatischem Geschmack und einem den Dosten ähnlichen Geruch. In Alkohol ist es leicht auflöslich und bildet mit Salpetersäure ein festes Harz.

Oleum Petroselini, Petersilienöl. Das aus den Samen von Apium petroselinum durch Destillation erhaltene, ätherische Öl besteht aus einem flüssigen und einem bei gewöhnlicher Temperatur starren Oel. Es ist schwerer als Wasser und sinkt daher in demselben unter. Es zeigt sich zwar erst in der Vorlage ein Oelhäutchen auf der Flüssigkeit, dieses wird aber nur vermöge der Adhäsionskraft über dem Wasser erhalten, denn sobald die Flüssigkeit in dem engern obern Raum eine geringere Oberfläche erhält, so senkt sich das hiedurch mehr concentrirte Oel verhältnißmäßig nach unten, so daß immer nur ein schwacher Überzug vom Wasser emporgehoben wird. Rump (B. Repert. VI. S. 21) unterwarf 7 Pfund Petersiliensamen nach einander der Destillation, so daß bei jedem Destillat das übergegangene Wasser wieder auf den Rückstand gegossen, und so alles in diesem und jenem noch enthaltene Oel concentrirt wurde. Dieß ist nöthig, denn kaum gelangt man bei der ersten Destillation dahin, das zuletzt übergehende Wasser frei von ätherischem Öle zu erhalten. Die erste Hälfte des übergehenden Oels ist das flüssige, welches sich am Boden ansammelt, die andere das starre Oel, welches sich aber nicht gleich aus dem Destillat absondert, sondern erst nach einigen Tagen am Boden in Gestalt voluminöser, weißer, seidenartig glänzender, nadelförmiger Krystalle ablagert. Das flüssige Oel ist farblos, bei mittlerer Temperatur flüssig, aber, fast eben so leicht wie Anisöl, theilweise erstarrend, wobei es in zusammengedrängten, säulenförmigen Krystallen gesteht. Im Wasser ist es ziemlich leicht auflöslich, leichter noch in Äther, Alkohol, fetten und ätherischen Oelen. Es hat den Geruch und Geschmack des Petersiliensamens in vorzüglichstem Grade. — Das feste Oel, das Petersilienölstearopten (vielleicht auch Petersilienölhydrat) besitzt die oben angegebene Form, ist im Wasser wenig löslich, schmilzt bei +24° R. und erstarrt langsam zu einer soliden Masse. Bei 240° R. kommt es ins Sieden, wird braun gefärbt, ist nicht sublimirbar und wird durch Salpetersäure in Sauerkleesäure verwandelt.

Oleum Piperis, Pfefferöl. Der schwarze Pfeffer (Piper nigrum) liefert ein leichtes, farbloses oder ambrafarbiges, später bräunlich und dicklicher werdendes Oel, von pfefferartigem, angenehmem Geruch und mildem, pikantem, aber nicht scharfem Geschmack. Sein spec. Gew. ist 0,993; in Alkohol ist es leicht löslich. Der weiße Pfeffer (Piper album) liefert ein ähnliches, ambrafarbiges, aber stärker riechendes und schärfer schmeckendes Oel. Nach Dumas ist das Pfefferöl dem Terpentinöl in der Zusammensetzung gleich.

Oleum Rhodii, Rosenholzöl. Aus dem Rosenholz wird durch Destillation mit Wasser ein Oel gewonnen, das sich durch seinen angenehmen

Digitized by Google

Rosengeruch auszeichnet. Das ächte Oel ist blaßgelb, mit der Zeit röthlich werdend, dünnflüssig und von scharfem, aromatischem, zugleich bitterlichem Geschmack; es löst sich leicht in Äther und Alkohol auf. Das im Handel vorkommende Rosenholzöl ist gemeinhin mit einem ausgepreßten Oel verfälscht.

Oleum Rosarum, Rosenöl. Das Rosenöl wird aus **Rosa centifolia, moschata, sempervirens** und andern Rosenarten gewonnen. In Indien gewinnt man dasselbe, indem man die noch mit den Kelchen versehenen Rosen mit Wasser in einem Destillirgefäß übergießt und die Hälfte des Wassers überzieht. Das Destillat wird auf frische Rosen gegossen und hiervon wieder die Hälfte abgezogen. Dieses Wasser wird nun in Schüsseln gegossen, eine Nacht durch der kühlen Luft ausgesetzt, worauf man des Morgens das Rosenöl gewonnen und auf dem Wasser schwimmend findet; 80 Pfund Rosen sollen nicht mehr als anderthalb Quintchen Oel geben. Ein anderes Verfahren, das Rosenöl ohne Destillation zu gewinnen, besteht darin, daß man ein Faß mit reinen Rosenblättern anfüllt, so viel Wasser aufgießt, daß die Blätter bedeckt werden und das Gefäß 6—7 Tage lang in die Sonne stellt, wo sich nach einiger Zeit das Oel auf der Oberfläche des Wassers ansammelt und abgenommen werden kann. Das so erhaltene Oel soll das durch Destillation gewonnene an Güte übertreffen. **Conedella** erhielt aus den Rosen eine bei weitem bedeutendere Quantität besten Rosenöls, wenn er die von den Kelchen befreiten Blumenblätter nach der Angabe des **Antidotarium Bononiense** mit dem darüber geschütteten Wasser einige Tage stehen ließ, so daß sie in Gährung übergingen und eine Art weinigen Geruchs annahmen. — Das ächte Rosenöl, Athar genannt, welches auch häufig in Persien bereitet wird, ist nur wenig gefärbt, dickflüssig und erstarrt schon bei einigen Graden unter dem Gefrierpunkt zu einer aus glänzenden, fast farblos durchsichtigen Blättchen bestehenden, butterartigen Masse, die erst bei + 15 R. wieder flüssig erscheint. Im concentrirten Zustande besitzt es einen unerträglich starken, unangenehmen, Kopfweh verursachenden, in alkoholischer Lösung aber einen höchst lieblichen Rosengeruch und einen milden, süßlichen Geschmack. Ein Tropfen des Öls reicht hin, ein Zimmer für einige Tage mit dem angenehmsten Rosenduft zu erfüllen. Oefters erscheint das ächte Rosenöl auch grünlich, gelb, röthlich ꝛc., wenn auch die Rosen auf demselben Boden gewachsen waren. Das aus unsern Rosen durch Destillation bereitete Rosenöl erstarrt schon bei + 7 R., schmilzt bei + 20 R. zu einem gelblichen, dicklichen Oele und riecht bei weitem weniger durchdringend, als das orientalische Oel. Das Rosenöl ist in 8000—10000 Theilen Wasser löslich, Alkohol von 0,845 löst bei + 13 $\frac{1}{100}$ davon auf, in absolutem Alkohol, besonders bei etwas höherer Temperatur ist es leichter löslich. Von Vitriolöl wird es ruhig aufgelöst, Wasser scheidet aus dieser Lösung eine fettwachsartige Substanz aus. Die Auflösung des Oels in rauchender Salpetersäure, welche schäumend erfolgt, setzt ebenfalls bei Zusatz von Wasser eine talgartige Substanz ab. Das Rosenöl kann in ein **Stearopten** und in ein **Elaeopten** zerlegt werden. Letzteres ist leicht in Alkohol löslich und

Digitized by Google

läßt sich durch Wasser nicht mehr davon abscheiden. Das Rosenölstearopten, welches sich als eine weiße, krystallinische Substanz auf concentrirtem Rosenwasser abscheidet, wird aus dem Rosenöl geschieden, wenn man dieses mit 3 Theilen Alkohol von 33° B. mischt, wo sich dasselbe krystallinisch abscheidet und in Äther aufgelöst und daraus durch verdünnten Alkohol gefällt, im reinen Zustande erhalten wird. Von Elaeopten durch Waschen mit Alkohol befreit, riecht es nur wenig nach Rosenöl, schmeckt etwas aromatisch, erscheint bei + 20 butterartig krystallinisch, schmilzt bei + 24° R., siedet bei + 224, und verbreitet in diesem Zustande einen Geruch wie kochendes, fettes Oel, wobei es aber keine Veränderung erfährt. In einer sehr hohen Temperatur brennt es mit heller Flamme wie ölbildendes Gas und ohne Rußabsatz. In Wasser ist es kaum, in Alkohol schwer, in Äther, in Oelen, in Essigsäure leicht auflöslich. Es besteht aus 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff, wonach das Rosenölstearopten isomerisch mit ölbildendem Gas und Paraffin ist. Nach Herberger (B. Rep. 48. S. 101) ließ sich dem Rosenölstearopten weder durch wiederholtes Sublimiren über Holzkohle, noch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Thierkohle und Krystallisation der schwache Rosenölgeruch entziehen.

Ein dem Rosenöl an Geruch fast gleich kommendes Oel, das leicht krystallisirt und womit das ächte wohl häufig verfälscht wird, läßt sich aus einer Abart von Pelargonium Rodula, die in den Gärten unter dem Namen P. roseum vorkommt, durch Destillation darstellen. Es ist butterartig, besteht aus vereinigten Nadeln und wird erst bei + 14 R°. flüssig. Das aus Geranium Robertianum destillirte Oel riecht noch angenehmer als das vorige nach Rosen und kommt statt Rosenöl im Handel vor. Ein anderes jetzt häufig im Handel vorkommendes Rosenöl wird dadurch gewonnen, daß man die frisch abgepflückten Rosen mit dem Samen Genzely, so wie mit dem einer Digitalisart Sisama, schichtweise in ein Gefäß einlegt, nach 10 bis 12 Tagen die Samen sammelt, sie wieder mit frischen Rosen in Berührung bringt und dieses Verfahren 8—10mal wiederholt. Hierauf werden die Samen ausgepreßt und das erhaltene schmutzige Oel einige Zeit lang stehen gelassen. In der Ruhe bilden sich mehrere Schichten, von denen bloß die oberste in den Handel gebracht wird. — Das Rosenöl ist häufig verfälscht, es wird mit Rosenholzöl, gelbem Sandelöl, Nardenöl, fettem Oel und mit Wallrath versetzt. Duball fand ein Rosenöl aus einer Schicht Gallert mit Rosenöl bedeckt bestehend.

Oleum Rorismarini s. Anthos, Rosmarinöl. Die Blätter des Rosmarins (Rosmarinus officinalis) enthalten ein ätherisches grünlichweißes oder farbloses, dünnflüssiges, später dunkler werdendes Oel, von starkem rosmarinartigem durchdringendem etwas betäubendem, in der Ferne angenehmem Geruch, gewürzhaftbrennendem, kampherartigem Geschmack und von 0,915 spec. Gew. Es läßt sich ohne Veränderung destilliren; das käufliche Oel indessen scheidet sich bei der Destillation meistens in ein flüchtigeres und in ein wenig flüchtigeres. Das spec. Gew. des rectifizirten Oels ist auf 0,89

Digitized by Google

vermindert. Das frische künstliche Oel kocht bei + 100, etwas älteres bei + 140. In 100 Theilen Alkohol von 0,887 sind nur 2¼ Theile löslich, während sich dasselbe in Alkohol von 0,830 in jedem Verhältniß auflösen läßt. Vitriolöl verwandelt es in eine schöne braunrothe balsamartige Masse, die durch Wasser zu einer dicken milchartigen Flüssigkeit wird. Mit rauchender Salpetersäure verwandelt es sich, unter starkem Prasseln, in einen braunrothen Balsam, von dem Geruche des Oels. Mit Jod erhitzt es sich stark, wobei sich gelbe Nebel entwickeln; mit salzsaurem Gas gesättigt, verwandelt es sich in ein schweres, dunkles Oel, das aber keinen Kampher absetzt. Unter allen ätherischen Oelen äußert das Rosmarinöl die stärksten auflösenden Kräfte auf mehrere Harze, wie z. B. auf Kopal. Das Rosmarinöl wird vorzüglich in Spanien in der Provinz Murcia aus dem blühenden Kraute im Großen bereitet. Nach Prouſt (Crells ch. Ann. 1792 1. S. 254) setzt das in Spanien bereitete Oel durch Verdunsten an der Luft Kampher ab, jedoch schwieriger als andere Oele; selbst das deutsche soll nach Meyer und Buchholz Kampher liefern, wenn man es mit ¼ bis 1 Kalihydrat digerirt und dann destillirt. Die auf Löschpapier getrockneten Krystalle dieses Kamphers waren beinahe pulverig, trocken anzufühlen, glänzend wie Schnee und fast eben so weiß.

Oleum Rutae, Rautenöl. Das Oel ist grün oder ambrafarbig, wenn es aus dem frischen, gelblich, wenn es aus dem trocknen Kraut (Ruta graveolens) destillirt ist. 18 Pfund des letztern lieferten Bley 6 Drachmen und 1 Scrupel Oel. Es hat ein sp. G. von 0,911, ist dickflüssig, besitzt den starken widerlichen Geruch des Krauts, jedoch weniger stark, und einen bitterlichen nicht sehr scharfen Geschmack; Alkohol löst es ziemlich leicht auf. Das aus den Samen destillirte Oel besitzt einen schärfer durchdringenden Geruch.

Oleum Sabinae, Sevenbaumöl. Das frischgetrocknete Kraut von Juniperus Sabina liefert ein wasserhelles dünnflüssiges Oel, das sich aber allmählig erst gelb und dann bei Einfluß des Lichts roth färbt. Das spec. Gew. ist 0,915, sein Geruch durchdringend, widerlich dem Sevenbaum ähnlich, sein Geschmack unangenehm bitterscharfsalzig. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich; mit Jod verpufft es schnell, wobei sich eine dunkelrothbraune, harzige, stark brenzlich riechende Masse erzeugt. Es löst unter den ätherischen Oelen den meisten Phosphor auf. Man erhält aus der Sevenbaumpflanze mehr Oel als aus irgend einer andern. Bley bekam aus 12 Pfund des getrockneten Krauts 4 Unzen, 6 Drachmen, 1 Scrupel.

Oleum Salviae, Salbeiöl. Die Blätter von Salvia officinalis geben bei der Destillation mit Wasser ein gelbes oder grünlichgelbes Oel, von durchdringendem der Pflanze ähnlichem Geruch, der in der Ferne angenehmer wird, welches einen aromatisch etwas scharfen Geschmack besitzt. Nach Prouſt läßt das spanische Oel beim Verdunsten den achten Theil Salbeikampher zurück, der jedoch vom eigentlichen Kampher verschieden ist und sich mehr den Stearopten Arten anschließt. Das teutsche Salbeiöl verwandelt

Digitized by Google

sich auf diesem Wege bloß in eine weichharzige Substanz, doch erhielt Herberger ebenfalls daraus ein Stearopten.

Oleum sambuci, Hollunderblüthenöl. Die Hollunderblüthen (Flores sambuci) enthalten ein dickliches, butterartiges, oft krystallinisch erscheinendes, grünweißes Oel, von bitterlich brennend, hernach kühlendem Geschmack und starkem Hollunderblüthengeruch. In Wasser ist es schwer, in Alkohol und Äther leichter löslich. Wegen der starken Consistenz dieses Öls, die seine Verflüchtigung verhindert, behalten die getrockneten Hollunderblüthen dasselbe vollkommen zurück. Es enthält viel Stearopten, das aber noch nicht rein dargestellt worden ist.

Oleum sassafras, Sassafrasöl. Es wird in bedeutender Menge aus dem Wurzelholze und der Wurzelrinde von Laurus sassafras (von 1 Pfund erhielt Raybaud 1 Unze und 24 Gran) gewonnen. Es ist frisch wasserhell oder gelblich, dickflüssig, nimmt mit der Zeit eine bräunliche Farbe an, sinkt im Wasser zu Boden, hat einen angenehm sassafras- und fenchelartigen Geruch, scharfen, gewürzhaften Geschmack und 1,084 spec. Gewicht. Es enthält etwas leichtes Oel eingemischt, das sich beim Schütteln mit Wasser auf die Oberfläche desselben begibt, ist in Alkohol und noch leichter in Äther löslich. Nach Hasse entzündet es sich lebhaft mit rauchender Salpetersäure unter Zurücklassung eines dunkelbräunlichen Harzes, mit mäßig starker Salpetersäure behandelt, verwandelt es sich in Sauerkleesäure. Durch Chlor wird es verdickt, undurchsichtig, weiß; durch rauchende Salzsäure verliert es seine Durchsichtigkeit und wird bis zum Kochen damit erhitzt, schwarz und dick. Alkalien verbinden sich mit dem Sassafrasöl nur unvollkommen. Mit der Zeit setzt es Sassafrasstearopten in halbdurchsichtigen, geschoben vierseitigen und unregelmäßig sechsseitigen Säulen ab, welche in der Hand zu einem wasserklaren Oel schmelzen, nach Sassafras riechen, anfangs sehr süß, dann fast brennend aromatisch schmecken, kaum in Wasser und eben so wenig in Alkohol von 85 PC., wohl aber schon in der Kälte in absolutem Alkohol löslich sind und aus dieser Auflösung durch Wasser nicht gefällt werden.

Oleum serpentariae, Schlangenwurzelöl. Die Wurzel von Aristolochia serpentaria gibt bei der Destillation mit Wasser ein gelbes, dünnflüssiges, in Masse nach Baldrian und Kampher, fein zertheilt aber nach serpentaria riechendes und von Geschmack dem Cajeputöl analoges, flüchtiges Oel. Dieses Oel löst sich in 500 Theilen Wasser, leichter aber in Alkohol auf. Der Geruch des destillirten Schlangenwurzelwassers ist entfernt cantharidenartig.

Oleum serpylli, Quendelöl von Thymus serpyllum durch Destillation erhalten. Es ist von gelber Farbe, angenehmem, zitronenartigem, der Pflanze gleichkommendem Geruch, bitterm, gewürzhaftem Geschmack und wird mit der Zeit dicklich, wobei es eine rothe Farbe annimmt. In Alkohol ist es leicht löslich, mit Wasser bildet es eine milchige Flüssigkeit. Bei + 12 R. löst sich Jod ziemlich leicht darin auf, die Lösung fängt bei + 60 R. Flamme, entwickelt Joddämpfe und eine harzige Masse bleibt zurück.

Digitized by Google

Oleum Sinapis, Senföl. Zur Darstellung dieses Oels wird gröblich zerstoßener Senfsamen (Sinapis niger) mit 5—6 Theilen Wasser der Destillation unterworfen, nachdem er vorher einige Zeit in diesem macerirt hat. Man destillire nicht zu viel Wasser über, der leichten Löslichkeit des Oels wegen und fange es in verschlossenen Gefäßen auf. Wittstock (Berliener Jahrbuch XXXV. 2. S. 256) stellte das Oel auf die Weise dar, daß er in eine 80 Quart fassende Blase 40 Quart Wasser brachte, den Apparat dampfdicht schloß, das Wasser bis zum Sieden erhitzte, und dann durch den Tubus der Blase 20 Pfund eben mit 20 Q. Wasser angerührtes Senfpulver dazu setzte und rasch und vorsichtig destillirte. Zum Auffangen des sehr flüchtigen Oels kann man sich des Apparates zum filtriren von Flüssigkeit mit Ausschluß von Luft, oder, in Ermanglung dieses, eines gewöhnlichen, mit einem befeuchteten Papierfilter versehenen Glastrichters bedienen; das mit dem Wasser übergehende Oel nimmt seiner spec. Schwere wegen bald die Spitze des Filters ein, während das Wasser abfiltrirt. Um die Verflüchtigung des Oels möglichst zu verhindern, kann man den Trichter mit einer Glasplatte bedecken. Sobald 3—4 Quart übergegangen sind, vermehrt sich die Menge des ätherischen Oels nicht weiter, man läßt das Wasser vollends ablaufen, sticht das Filter mit einer Stecknadel durch und sammelt das Oel. Das Filter und etwa 20 Quart Wasser, die man nun noch abdestillirt, dienen zum Anrühren des Senfs für die folgende Arbeit. Bei dieser Destillationsart setzt sich aber trotz aller Vorsicht der Senf am Boden der Blase an, so daß er anbrennt, zugleich überzieht sich Hals und Wände der Blase, so weit sie nicht mit Flüssigkeit besetzt sind, stets mit Schwefelkupfer, in Folge einer Zerlegung des Öls, wenn es in Dampfgestalt mit den erhitzten Metallwänden in Berührung kommt. Das Oel geht daher im Anfange der Destillation zwar weiß über, sobald sich aber der Stand der Flüssigkeit in der Blase erniedrigt, erscheint es mit gelber Farbe. Das Oel wird bei niedriger Temperatur trübe, da es etwas Wasser enthält. — Ganz andere Ergebnisse erhält man, wenn man die Dampfdestillation anwendet, nicht nur daß die Ausbeute größer ist, sondern auch alle Übelstände der vorigen Methode fallen weg. Man erhält ein farbloses, ganz reines, nur etwas Wasser in Auflösung haltendes Oel. Nicht alle Sorten Senf geben gleiche Quantitäten Öl. 20 Pfund schwarzer holländischer Senf, mit gewöhnlichem Wasser unmittelbar vor der Destillation angerührt, gaben 12—13 Drachmen Oel; 20 Pfund mit 20 Quart Senfwasser der vorigen Destillation angerührt, lieferten 17½ bis 18½ Drachme. — Die Dampfdestillation kann in Ermanglung eines eigentlichen Dampfapparats auf folgende Art unternommen werden: Eine tubulirte, 25 Quart fassende Blase muß als Dampfkessel, eine andere von 40 Quart Inhalt, als Destillirblase dienen. Man verbinde beide durch ¼" weites Bleirohr mittelst durchbohrter, in den Tubulus der Blasen gesteckter Korke dergestalt, daß der eine Schenkel des Rohrs nahe bis zum Boden der Destillirblase führt. Der Helm der Dampfblase wird aufgeschraubt und dessen Schnabel durch einen Kork geschlossen. Man gibt nun in die Destillirblase 8 Pfund

Digitized by Google

mit 12 Pfund Wasser angerührtes Senfpulver, schließt den Apparat dampfdicht und leitet sogleich Dämpfe in die Mischung. Sind 2 Quart milchiges Destillat übergegangen, so wird das Öl abgenommen. Im Durchschnitt liefert die Dampfdestillation auf 1 Pfund Senf 69 Gran Oel, während die gewöhnliche Destillation im Durchschnitt nur 42 Gran, im besten Falle 55 Gran Oel liefert. Nimmt man zum Anrühren mehr als die vor angegebenen Quantitäten Wasser, so entwickelt sich viel Oel, das verloren geht. Das auf gewöhnliche Weise dargestellte Senföl ist blaßgelb und sein spec. Gew. wechselt bei + 14 R. zwischen 1,006 und 1,012; das des im Dampfapparat dargestellten ist bei derselben Temperatur 1,02. Letzteres besitzt auch eine völlig weiße Farbe. Es riecht höchst durchdringend stechend, wie Ätzammoniak, reizt stark zu Thränen und schmeckt höchst scharf und brennend; auf der Haut erregt es schnell Entzündung und Blasen, reagirt weder sauer noch basisch, und löst sich leicht in Alkohol und Äther, durch Wasser wieder daraus abscheidbar. 500 Th. Wasser lösen ein Theil Oel auf; dieses Aqua Sinapis destillata, ist höchst scharf und röthet die Haut schnell, verliert aber an der Luft in kurzer Zeit die Schärfe unter Abscheidung eines graulichweißen, schwefelhaltigen Pulvers. Diese Auflösung fällt die Silberauflösung braunschwarz, den Queckfilberfalpeter weiß, ins Graulichе übergehend, das Goldchlorid gelbbraun, die Eisensalze aber nicht. Das Oel löst in der Wärme eine große Quantität Schwefel auf, der beim Erkalten krystallinisch daraus niederfällt. Auch viel Phosphor löst es warm auf; dieser scheidet sich beim Erkalten, so lange die Temperatur nicht unter 45°, dem Schmelzpunkt des Phosphors, gesunken, in flüssiger Gestalt, ist sie aber unter diesem Punkte, ebenfalls in Krystallen ab. Chlor wird dadurch in Salzsäure verwandelt. Salpetersäure zerstört dasselbe mit Heftigkeit und es bleibt zuletzt eine stark schwefelsäurehaltige Flüssigkeit zurück. Mit Alkalien bildet es, unter starker Ammoniakentwicklung zugleich Schwefelmetalle und Schwefelcyanmetalle, und beim Erwärmen mit Ätzlauge in verschlossenen Gefäßen scheidet sich nach mehreren Wochen eine krystallinische, stearoptenähnliche, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Masse ab. Mit Sauerstoffgas in einen durch Queckfilber gesperrten Cylinder eingeschlossen, wird das Oel nach längerer Zeit dickflüssig und sauer reagirend, während das Queckfilber da, wo es mit dem Oel in Berührung steht, in schwarzes Schwefelqueckfilber übergeht. Jod löst sich in dem Oel ruhig zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf. Brom zersetzt das Öl unter starkem Aufschäumen und Erhitzung, damit eine braune, harzähnliche, in kaltem Wasser unlösliche, in heißem Wasser bis auf Spuren einer harzigen Substanz lösliche Masse bildend. Wird Kalium in kleinen Stückchen zu Senföl gebracht, welches in einer kleinen tubulirten Retorte enthalten ist, so erzeugt sich viel Ammoniakgas, das Ganze eine braune Farbe annehmend, explodirt bei sehr gelinder Wärme unter Feuerscheinung, was aber in offnen Gefäßen nicht statt findet. Setzt man das Senföl der Einwirkung von wasserfreiem Ammoniakgas aus, so saugt es dasselbe auf, sich damit zu einem krystallisirten Körper vereinigend, der auch dadurch dargestellt werden kann, daß man

Digitized by Google

1 Theil Senföl mit 4 Th. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 sp. Gew., beide unter öfterem Umschütteln in einem wohl verstopften Glas einige Zeit bei mittlerer Temperatur auf einander wirken läßt. Es entstehen in der Flüssigkeit Krystalle und aus der davon abgesonderten Lauge können deren noch eine ziemliche Menge durch Abdampfen gewonnen werden. Die auf diese Weise erhaltene, gelbe, krystallinische Verbindung wird durch öfteres Wiederauflösen und Behandeln mit Thierkohle entfärbt, und krystallisirt dann in blendend weißen, rhombischen Prismen. Dieser Körper hat einen bittern Geschmack, ist aber ohne Geruch, bei + 56° R. ohne Zersetzung schmelzend, nach dem Erkalten zu einer weißen, emailartigen Masse erstarrend, in einer Röhre über + 56° erhitzt sich völlig zersetzend, dabei Ammoniakdämpfe entwickelnd und an den Wänden Tropfen einer schwefelblausäurehaltigen, öligen Flüssigkeit absetzend und eine kohlige Masse zurücklassend. In kaltem und warmem Wasser, in Alkohol und Äther ist er löslich, sämmtliche Lösungen sind neutral. Von Salpetersäure wird er mit Heftigkeit zersetzt. Seine Lösung wird durch mehrere, nicht zu verdünnte Metallsalzlösungen niedergeschlagen, welche Niederschläge auf die Weise entstehen, daß das die Rolle einer Säure vertretende Senföl an das Metalloxyd, das Ammoniak an die Säure des Metallsalzes tritt. Das Senfölammoniak hat viele Ähnlichkeit mit dem schwefelblausauren Ammoniak, unterscheidet sich aber vom letztern darin, daß es mit Eisenchloridlösung keine Reaktion auf Schwefelblausäure gibt. Das Senföl besteht nach Dumas und Pelouze aus 32 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasser, 8 At. Stickstoff, 5 At. Schwefel, 5 At. Sauerstoff. Der Schwefelgehalt des Öls gibt sich auch dadurch zu erkennen, daß wenn man das Öl mit Wasser und Queckſilber schüttelt, schwarzes Schwefelqueckſilber, und beim Verbrennen des Öls, schweflige Säure gebildet wird. Das Senföl kommt in den wasserleeren Samen nicht gebildet vor, sondern wird, gleich dem Bittermandelöl, erst mit Hülfe des Wassers aus den Bestandtheilen des Senfs gebildet. Werden die Senfsamen mit absolutem Alkohol ausgezogen, so wird kein ätherisches Öl, sondern eine krystallisirbare Stickstoff und Schwefel enthaltende Substanz, die den Namen Sinapin oder Sulfosinapisin erhalten hat, gewonnen. Auch verdünnte Mineralsäuren, starke vegetabilische Säuren, ätzende und kohlensaure Alkalien benehmen dem schwarzen Senf das Vermögen, unter Mitwirkung des Wassers flüchtiges Öl zu erzeugen. Man erhält das Sinapin am vortheilhaftesten, wenn man die durch Pressen von dem fetten Öl befreiten, gelben Senfsamen mit Wasser auskocht, den colirten Auszug im Wasserbad zur Honigdicke verdampft, dann mit seinem 6—8fachen Gewicht Alkohol auszieht, den Alkohol abdestillirt, die Lösung zur schwachen Syrupsdicke verdampft und das herauskrystallisirte, unreine Sinapin durch Pressen zwischen Leinwand, Behandeln mit Äther, Lösen in kochendem Wasser, Entfärben mit Thierkohle und Krystallisation des Filtrats reinigt. Von Sinapin wird aus dem gelben Senf mehr erhalten, als aus dem schwarzen. Winkler befolgt zur Darstellung des Sinapin folgendes Verfahren: 4 Unzen fein gepulverter, zuvor durch Pressen von fettem Öle größtentheils

Digitized by Google

befreiter Samen von Sinapis alba werden mit 12 Unzen Alkohol von 80 PC. so lange unter Umschütteln macerirt, als noch die Farbe der Lösung dunkler wird. Der Alkohol wird dann abfiltrirt und der im Senf zurückbleibende Antheil ausgepreßt. Die Flüssigkeit wird in gelinder Wärme bis auf 4 Drachmen abdestillirt, der Rückstand nun mit kleinen Mengen Äther so lange behandelt, als dieser sich nicht mehr färbt, folglich alles Oel daraus entfernt ist, die Flüssigkeit mit einem gleichen Volum destillirten Wassers vermischt, der noch darin enthaltene Alkohol und Äther abgedunstet und hierauf dieselbe der Ruhe überlassen. Binnen 4 Tagen scheidet sich eine beträchtliche Menge unreines Sinapin in blumenkohlähnlichen, gruppirten, feinen Krystallpartien aus, doch ist die vollständige Krystallisation oft erst in 8—10 Tagen vollendet. Die erhaltenen Krystalle werden in kochendem Wasser gelöst und die Lösung durch gereinigte thierische Kohle filtrirt. Sie läuft nur noch wenig blaßgelb gefärbt hindurch und gibt den größten Theil des Sinapins schon während des Erkaltens in blendend weißen, sehr feinen, glänzenden Krystallen aus. Nach dem Krystallisiren enthält die Flüssigkeit wenig Sinapin mehr aufgelöst. Das Sinapin hat einen ziemlich bittern Geschmack, entfernt dem des Senfs ähnlich, ist geruchlos, luftbeständig, reagirt weder sauer noch alkalisch, schmilzt über der Alkohollampe erhitzt, anfangs, doch erst bei ziemlich hoher Temperatur, zu einer fast durchsichtigen blaßgelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer harzähnlichen Masse erstarrt, die in stärkerer Hitze bei Ausschluß der Luft sich in brenzliches Öl, kohlensaures und Cyanammonium und Stickstoffkohle zersetzt, an der Luft aber mit heller Flamme verbrennt. Das Sinapin ist wenig in kaltem, reichlicher in heißem Wasser, ziemlich leicht im kaltem, noch reichlicher in heißem Alkohol von 80°, nicht aber in reinem Äther löslich; die gelbe, wässerige Lösung wird durch Jodsäure gelbbraun, durch Eisenchlorid roth gefärbt; durch Sublimatlös. nach einiger Zeit in weißen, glänzenden Nadeln, durch Silberlösung weißgrau, durch Gold- und Platinlösung bräunlich gefällt. In rauchender Salpeterſ. wird es unter Entwicklung von Salpetergas und Schwefelſ. roth gefärbt. Schwefelſ. und Phosphorſ. entwickeln daraus viel Schwefelblauſ. Wird es mit Jod zusammengebracht, so färbt sich dasselbe sogleich hellgelbbraun. Nach Winkler wird das Sinapin durch den geringsten alkalischen Einfluß gelbgrün und ist daher als Reactionsmittel auf Alkalien anwendbar. Das Sinapin besteht nach Procenten berechnet aus 57,82 Kohlenstoff, 7,76 Wasserstoff, 21,82 Sauerstoff, 9,94 Stickstoff und 9,66 Schwefel. Die früher als ein Bestandtheil des Senfs aufgeführte Schwefelsenfsäure, deren Existenz aber später in Zweifel gezogen wurde, scheint nichts anderes als Sinapin gewesen zu seyn. Das Sinapin scheint übrigens in den Senfsamen nicht schon gebildet vorhanden zu seyn, sondern gleich dem Amygdalin erst durch Einwirkung der Lösungsmittel sich zu erzeugen. Kaiser (B. Rep. XLIII. S. 31) glaubt in dem Senfsamen Schwefelblausäure gefunden zu haben; rührt man nehmlich Senfsamen mit Wasser an, filtrirt die Flüssigkeit ab, so wird sie durch Eisenoxydsalze carmoisinroth gefärbt ohne Niederschlag, von Kupferchlorür aber weiß

Digitized by Google

gefällt. — Übrigens ist die Zusammensetzung des gelben (Sinapis alba), und jene des schwarzen Senfsamens wesentlich verschieden. Ersterer gibt bei der Destillation mit Wasser kein ätherisches Öl und sein wirksames Princip ist eine nicht flüchtige Substanz, die aber als solche nicht in den Samen präexistirt, sondern vielleicht von einer Verbindung des Sinapins mit einem andern Stoffe herrührt, denn nachdem das Sinapin einmal weggenommen ist, entwickelt sich der scharfe Geruch nicht mehr.

Oleum Spicae, Spicköl. Das Spicköl wird aus Lavendula latifolia, besonders in Frankreich und Spanien häufig bereitet. Es ist dem Lavendelöl ziemlich ähnlich, aber gelber von Farbe, von durchdringenderm, mehr terpentinartigem Geruch und läßt sich ohne Zersetzung destilliren. In Alkohol von 0,83 sp. Gew. ist es in allen Verhältnissen löslich. Das Spicköl unserer Officinen ist jedoch nichts anderes als Terpentinöl mit etwas beigemischtem Lavendelöl.

Oleum Spiraeae Ulmariae, Spierstaudenöl. Nach Pagenstecher (B. Rep. XLIX. p. 337) wird von einer gewissen Menge getrockneter Blumen der Spiraea Ulmaria das gleiche Gewicht Wasser abdestillirt und von dem Destillat bei gelinder Kochhitze und fleißiger Abkühlung wieder der fünfte Theil abgezogen. Aus dem gelblichen Destillat scheidet sich jetzt an dem Boden der Flasche das Öl ab, welches aber nur in geringer Menge erhalten wird. Der Geruch des Oels hat Ähnlichkeit mit dem destillirten concentrirten Aq. Prun. Pad., auf der Zunge erregt es Brennen. In Alkohol und Äther ist es sehr löslich, entzündlich und mit leuchtender, rußender Flamme brennend. Die Dämpfe des Oels färben Lackmuspapier erst grün und bleichen es dann; auch die wässerige Lösung des Oels röthet anfangs Lakmustinktur, entfärbt sie aber dann allmählig, bis auf einen Stich ins Grüne. Über glühendes Eisen geleitet, gibt das Oel weder Ammoniak, noch Blausäure, es verändert sich weder in feuchtem, noch trocknem Sauerstoffgase; bei $-20°$ wird es fest, bei $+85°$ kocht es. Von nicht sehr concentrirter Salpetersäure wird es in eine eigenthümliche Säure (Spiroilsäure) verwandelt, von rauchender aber in eine gelbe, sehr flüchtige, bittere, butterartige Masse, ohne daß sich Sauerkleesäure bildet. Vitriolöl verwandelt es in eine kohlige Masse. Dieses Oel ist nach Liebig (Pogg. Ann. XXXVI. S. 383) eine Wasserstoffverbindung eines Radicals (Spiraeoyl, kürzer Spiroil) = 12 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff, 4 At. Sauerstoff. Es ist fähig, statt des Wasserstoffs, Chlor, Brom, Jod aufzunehmen, oder auch Metall, wodurch Spiroilmetalle entstehen. Mit 4 At. Sauerstoff bildet das Radical eine Sauerstoffsäure. Das Ammoniak verbindet sich direct mit der Wasserstoffsäure, die Oxyde aber nur unter Wasserbildung. Das Oel, der Spiroilwasserstoff, ist zusammengesetzt aus dem Spiroil (12 Kohlenstoff, 10 Wasserstoff, 4 Sauerst.) + 2 At. Wasserstoff. Charakteristisch für das Spiroil ist, daß es mit den Metallen der Alkalien und Erden gelbe Verbindungen gibt. Kommt das Oel mit Chlor und Brom in Berührung, so wird es unter Bildung der resp. Wasserstoffsäure und von Chlor- oder Brom-Spiroil

Digitized by Google

(Verbindungen des Spiroils mit 2 At. Chlor oder Brom) augenblicklich zersetzt. Bringt man das Oel über Queckſilber mit Kalium in Berührung und erwärmt gelinde, ſo entwickelt ſich reines Waſſerſtoffgas und Spiroilkalium (Spiroil + 1 At. Kalium) bildet ſich, ohne daß etwas ausgeſchieden würde. Aus dem Spiroilkalium wird das Oel durch Salzſäure mit ſeinen frühern Eigenſchaften wieder ausgeſchieden. Das Oel ſtellt demnach eine Waſſerſtoffſäure dar. Dieſelbe verbindet ſich als ſolche mit dem Ammoniak (indem ihr Waſſerſtoff das Ammoniak in Ammoniummetall verwandelt, das ſich mit der Baſis der Säure dem Spiroil verbindet), mit den übrigen Oxyden aber nur unter Waſſerbildung zu Spiroilmetallen. Das ſpiroilwaſſerſtoffſaure Ammoniak entſteht, wenn man das Spierſtaudenöl mit conc. wäſſerigem Ammoniak übergießt, wo ſich bald unter Erwärmung und Volumenvermehrung eine feſte Maſſe bildet, die man durch Alkohol von Waſſer und überſchüſſigem Oel befreit. Das Salz iſt gelb, geſchmacklos, riecht ſchwach roſenartig, kryſtalliſirt aus der kochenden, alkoholiſchen Löſung in zarten, durchſichtigen, büſchelförmig gruppirten Nadeln. Im feuchten Zuſtande in verſchloſſenen Gefäßen aufbewahrt, zerſetzt es ſich nach und nach, wird ſchwarz, halbflüſſig unter Entwicklung von Ammoniak und auffallendem Geruche nach Roſenöl. Bei 80 R. iſt es unveränderlich, in höherer Temperatur ſchmilzt und verflüchtigt es ſich ohne Rückſtand. In Waſſer iſt es ſehr wenig, etwas mehr in gewöhnlichem Alkohol, reichlich in abſolutem Alkohol auflöslich. Mit Kali oder Natrumlaugen übergoſſen, entwickelt es den Ammoniakgeruch erſt nach einiger Zeit und bei Erwärmung. Säuren ſcheiden augenblicklich das Oel (Spiroilwaſſerſtoff) unverändert aus. — Das Spiroilkalium, welches außer der oben angegebenen Art auch durch Vermiſchung des wäſſerigen Spiroilwaſſerſtoffs mit Kalilauge entſteht, erſcheint durch langſames Verdunſten ſeiner Löſung in kleinen ſtrohgelben Kryſtallen, zerſetzt ſich an der Luft, Feuchtigkeit aus derſelben anziehend, auf ähnliche Art, wie das Ammoniakſalz; in trocknen Gefäßen hält es ſich dagegen lange; iſt in Waſſer ſehr ſchwer löslich. Eben ſo verhalten ſich die Spiroilſalze des Natriums, Calciums und Baryums, nur ſind letztere weniger löslich. — Die Spiroilſäure, die ſich aus dem Spiroilwaſſerſtoff durch Behandlung mit Salpeterſäure, wie ſchon oben erwähnt wurde, bildet, iſt eine feſte, kryſtalliniſche Maſſe, die im geſchmolzenen, waſſerfreien Zuſtande eine hellgelbe Farbe beſitzt, aber an der Luft Feuchtigkeit anzieht und dann tiefgelb wird; ſie iſt geruchlos, anfangs nicht auffallend ſchmeckend, ſpäter ſtark kratzend. In Waſſer iſt ſie wenig, in Alkohol und Äther leicht löslich; die Löſungen färben Haut und Nägel gelb. Lakmuspapier wird von ihr gelb gefärbt, aber nicht geröthet. In der Wärme ſchmilzt ſie, ſublimirt ſich bei ſtärkerer Erhitzung, jedoch unter theilweiſer Zerſetzung. Mit Kalium über Queckſilber erwärmt, detonirt die Säure mit außerordentlicher Gewalt, wobei ſich eine ſchwammige Kohle ausſcheidet, zugleich aber auch Spiroilkalium und kohlenſaures Kali gebildet wird. Die Salze, welche die Spiroilſäure mit den Alkalien bildet, ſind in Waſſer und Alkohol löslich, ſie verpuffen bei Erhitzung

Digitized by Google

an der Luft unter Zurücklassung von Kohle und ätzender oder kohlensaurer Basis; auch mit brennbaren Substanzen gemengt, detonirt sie.

Oleum Tanaceti, Rheinfarnöl. Es wird aus dem blühenden Kraut des Tanacetum vulgare destillirt. Die Farbe des Öls ist, wenn die Pflanze auf feuchtem Boden wuchs, grün, von Pflanzen auf trocknem Boden gelb. Es besitzt den intensivsten Geruch der Blüthen, ist nicht sehr dünnflüssig und hat einen bitter-scharfen, brennenden Geschmack; sein sp. Gew. beträgt, **0,931**. Alkohol löst das Öl leicht auf; Jod wird von demselben rasch unter Entwicklung von gelinder Wärme zu einer dunkelrothbraunen, dünnflüssigen, sauer reagirenden Materie aufgenommen.

Oleum Terebinthinae, Terpentinöl. Es wird durch Destillation der verschiedenen Terpentinarten mit Wasser erhalten. Das aus dem gemeinen Terpentin dargestellte führt auch wohl den Namen **Kienöl** (Oleum Pini) und wird auch aus den feinsten Zweigen der Zwergfichte destillirt. Das gewöhnliche käufliche Terpentinöl ist wasserhell, zuweilen blaßgelb, sehr dünnflüssig, von durchdringendem, eigenthümlichem, widerlichem Geruch und brennend scharfem, terpentinartigem Geschmack. Es wird an der Luft nach und nach gelblich und dickflüssig, das unter dem Namen **Templinöl, Krummholzöl** (Oleum Templinum) bekannte Öl wird in der Schweiz durch Destillation der Zapfen von Pinus Mugho mit Wasser erhalten. Im käuflichen Zustande ist es wenig gefärbt, wohlriechend, im Geruche der Orangeblüthe nicht unähnlich. Der sogenannte **Ungarische Balsam** (Balsamus Hungarius) soll freiwillig aus den Spitzen der Zweige des vorgenannten Baums ausfließen, und in Gläsern gesammelt werden. Das gewöhnliche Terpentinöl raucht schon sehr schwach bei **25°** R.; der Dampf wächst mit der Wärme und wird bei **60°** sehr merklich; bei **115** geräth es in mittelmäßiges Aufwallen, das Maximum des Aufwallens ist bei **120** R., in welcher Stärke es dann anhält, indem sich die Temperatur noch fort bis über **130** R. erhöht. Erhitztes Terpentinöl leuchtet im Dunkeln. Das zum Arzneigebrauch bestimmte Terpentinöl soll nach der preuß. Pharmacop. mit dem achtfachen seines Gewichts Wasser aus einer gläsernen Retorte rectificirt werden, so daß der dritte Theil des Öls zurückbleibt. Da das Terpentinöl in Alkohol, welcher noch Wasser enthält, schwer auflöslich ist, so kann man dasselbe nach **Rimmo** auch auf die Weise für den innern Gebrauch reinigen, daß man **8** Theile Terpentinöl mit **1** Theil Alkohol von **0,83** gut zusammenschüttelt und das Gemisch ruhig stehen läßt. Nach einigen Minuten sinkt das Öl zu Boden, und der Alkohol, welcher den verharzten Theil des Öls aufgelöst enthält, kann von oben abgegossen werden. Wird dieses Verfahren **3** bis **4**mal wiederholt, so erhält man das Öl rein, geschmack- und beinahe geruchlos; nach **Vauquelin** enthält es ¼ Alkohol, der von Wasser ausgezogen wird, ohne daß jedoch das Gemenge beim Schütteln milchig wird. Da das gereinigte Terpentinöl sich bald wieder an der Luft verändert, so darf zum medizinischen Gebrauch nur wenig auf einmal gereinigt werden. Auch mittelst Schwefelsäure läßt sich das Terpentinöl vom Harz befreien. **Stratingh** (Archiv d.

Digitized by Google

Pharm. 11. S. 274) empfiehlt Terpentinöl, wie es im Handel vorkommt, in einer Flasche mit Vitriolöl, das vorher mit seinem gleichen Gewicht Wasser verdünnt war, 24 Stunden lang unter öfterm Umschütteln in Berührung zu lassen, wo sich nach dieser Zeit auf dem Boden der Flasche Harztheile mit der braun gefärbten Schwefelsäure abscheiden. Das Terpentinöl wird abgegossen und derselben Behandlung nochmals unterworfen, hierauf mit gebrannter Magnesia in Berührung gesetzt, welche die noch anhängende Säure entfernt. Das rectificirte oder auf die angegebene Weise gereinigte Terpentinöl ist farblos und wasserklar, hat aber noch einen eigenen, charakteristischen, unangenehmen Geruch, ist dünnflüssig, von 0,86 sp. Gew. und siedet bei + 125 R. Es röthet das Lakmuspapier, was von einem geringen Gehalt von Bernsteinsäure herrühren soll. Blanchet und Sell rectificirten ein aus den Vogesen erhaltenes, durch Destillation des Terpentins von Abies pectinata mit Wasser gewonnenes Oel aufs neue mit Wasser und ließen es dann einige Zeit mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung, wo es vollkommen farblos erschien, einen sehr angenehmen, dem des Zitronenöls ähnlichen, Geruch zeigte, und sich in wässerigem Alkohol etwas leichter, als das käufliche Terpentinöl, auflöste. Auch ein gewöhnliches käufliches Terpentinöl, welches über Ätzkalk destillirt und längere Zeit mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung gelassen worden war, hatte zum Theil seinen unangenehmen Geruch verloren. — Das Terpentinöl ist in gewöhnlichem Alkohol schwer löslich. 100 Th. Alkohol von 0,84 sp. Gew. lösen 13 Th. Terpentinöl auf; absoluter Alkohol aber verbindet sich mit dem Terpentinöl in allen Verhältnissen. Von dem anhängenden Wasser läßt es sich durch Digeriren mit Chlorcalcium befreien, nicht aber durch Destillation über dieses Salz, indem der Siedpunkt des Öls höher ist, als die Temperatur, bei welcher Chlorcalcium sein Wasser abgibt. Es nimmt schnell Sauerstoff aus der Luft auf, vorzüglich bei der Destillation, bei welcher die Dämpfe des Öls mit Luft sich mischen. Trocknes Chlorgas durch Terpentinöl geleitet, bewirkt sofort Entbindung von salzs. Gas unter Verdickung des Öls, um daher noch ferner Gas einwirken zu lassen, ist es nöthig, die Flüssigkeit zu erwärmen. Es scheidet sich Kohle aus, vielleicht von zu starkem Erwärmen, und beim Erkalten erstarrt das Öl zu einer dickflüssigen, harzähnlichen Masse. Bringt man eine kleine Menge Öl in das Gas, so geht die Vereinigung mit solcher Heftigkeit vor sich, daß sich das Öl unter Absatz von Kohle entzündet. Blanchet und Sell setzten einige Tropfen Oel in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche der Wirkung des Sonnenlichts aus, die Flasche füllte sich, ohne die geringste Detonation mit Dämpfen von Salzsäure und das Öl erschien terpentinartig und gelb. Jod wird in Menge von Terpentinöl aufgelöst; bei Zusatz von viel Jod auf einmal erfolgt Verpuffung, welche durch Wärme begünstigt wird. Weder Silber noch Stärke, die sonst so empfindliche Reagentien auf Jod sind, zeigen dessen Gegenwart im Oele an. Destillirt man eine Auflösung von Jod in Terpentinöl, so geht zuerst das reine Oel über, und dann kommt in braunen Tropfen ein mit Jod gesättigtes Oel. Mit Ätz-

Digitized by Google

kali gibt diese Verbindung eine gelbe, consistente Masse. Mit rauchender Salpetersäure zersetzt sich das Terpentinöl unter der heftigsten, bis zur Entflammung gehenden Reaction; die Entflammung erfolgt noch leichter, wenn man dem Gemeng concentrirte Schwefelsäure zusetzt. Verdünnte Salpetersäure bewirkt Zersetzung in der Art, daß sich eine harzartige Masse auf der Oberfläche und eine weiße saure, flockige Substanz auf dem Boden ausscheidet. Durch ferneres Hinzufügen von verdünnter Säure wird das Harz in Säure umgewandelt. In englischer Schwefelsäure löst sich das Terpentinöl bei sehr gelinder Wärme fast ganz auf und erzeugt damit nach **Unverdorben** a.) ein nach Erdbeeren riechendes Oel, b.) etwas flüchtige Säure, c.) ein vogelleimartiges, sehr dünnflüssiges, hellbraunes, leicht in Äther, nicht in Ätzlauge und Alkohol lösliches Halbharz; d.) eine Art von Extractivstoff, der mit thierischer Gelatina und mehreren Metalloxyden Verbindungen eingeht, die leicht in Äther auflöslich sind. Die schwefelsaure Terpentinöllösung wandelt sich beim Erhitzen in künstlichen Gerbstoff um, der sich in **2** Arten trennen läßt, nehmlich in einen harzartigen, der mit den Alkalien leicht lösliche Verbindungen eingeht, und in einen andern, der diese Eigenschaften nicht besitzt. — Mit einer concentrirten **Ätzlauge** färbt sich das Terpentinöl gelb und zuletzt dunkelbraun; nach **1** Monat zeigt sich keine weitere Zersetzung. Hinzugefügtes Wasser bringt in dem Gemische keine Änderung zuwege. Ätzkalk, mit Terpentinöl in Berührung, benimmt letzterm die gelbliche Farbe und zum Theil den unangenehmen Geruch. — **Kalium** äußert auf das von Wasser befreite Oel nicht die geringste Einwirkung; die oxydirte Oberfläche des Kaliums wird in dem Oele als braune Flocken abgelöst und es erscheint metallisch glänzend. Vom Schwefel löst das Terpentinöl in der Hitze nach und nach die Hälfte seines Gewichts auf (s. **Balsam. sulph. terebinth.**). Auch Phosphor wird darin aufgelöst. Das von Wasser und Harz sorgfältig befreite Terpentinöl enthält keinen Sauerstoff; es ist bei Abstammung von verschiedenen Pinus-Arten doch von derselben Zusammensetzung und besteht aus **10** At. Kohlenst. und **16** At. Wasserstoff. Das rectificirte, aber noch wasserhaltige Terpentinöl, oder das mit Wasser vermischte, reine Terpentinöl bildet beim längern Aufbewahren in gut verschlossenen Gefäßen glänzende, farblos durchsichtige, gerade rhombische Säulen, welche Substanz sich auch bildet, wenn Terpentinöl einige Zeit lang in einer Temperatur von **+40** erhalten wird, wo sie sich daraus in Krystallen sublimirt. Dieser flüchtige Körper schmilzt bei **+ 120°** R. und fängt schon bei **+ 124** an sich zu verflüchtigen. Bei seiner Verflüchtigung läßt er sich nicht an der Lichtflamme entzünden. Er besitzt weder Geruch noch Geschmack, ist schwerer als Wasser, wird von **22** Theilen kochendem und von **100** Theilen kaltem Wasser gelöst, und ist auch in Alkohol, Äther, fetten und flüchtigen Ölen leicht auflöslich. Aus seiner Auflösung in Alkohol und Äther wird er durch Wasser niedergeschlagen; die Auflösung in heißem Terpentinöl setzt in der Kälte nichts ab; dagegen scheidet er sich aus seiner in der Wärme gesättigten Auflösung in Mohnöl beim Erkalten in Krystallen aus. In Vitriolöl ist er mit

Digitized by Google

dunkelrother Farbe löslich, wobei sich nach Moschus riechende Dämpfe entwickeln, und wird daraus durch Wasser, jedoch mit veränderten Eigenschaften, niedergeschlagen. Durch Salpetersäure erleidet er eine gänzliche Zersetzung in der Hitze; in kalter Salpetersäure ist er aber unverändert löslich. Dieser Körper, der früher als Terpentin-Stearopten angesehen wurde, besteht aus 10 Atom. Kohlenstoff, 20 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff, und kann also dadurch entstanden seyn, daß sich 2 At. Wasser mit 1 At. Terpentinöl verbunden haben, um 2 Atome von diesem Körper zu bilden, der demnach als das Hydrat des Terpentinöls betrachtet werden muß. Das Terpentinöl läßt sich als ein Gemenge aus zwei isomerischen Verbindungen ansehen; wie sich daraus ergibt, daß durch Behandlung desselben mit trocknem, salzsaurem Gase eine feste Verbindung (künstlicher Kampher) und eine flüssige Verbindung entsteht, aus denen durch Ätzkalk resp. zwei Öle abgeschieden werden können, die, wiewohl von derselben Zersetzung mit einander und mit dem Terpentinöl, doch sich in den Eigenschaften, namentlich dem Siedpunkt, unterscheiden. Die erstere, der künstliche Kampher, wird erhalten, wenn man in gereinigtes Terpentinöl trocknes, salzsaures Gas bis zur aufhörenden Absorption desselben leitet. Alsbald scheiden sich braune Punkte eines schon zersetzten Öls aus, die allmählig zunehmen, bis die ganze Flüssigkeit sich in zwei Theile, einen festen und einen flüssigen, trennt. Die feste Masse wird abfiltrirt, zwischen Fließpapier stark gepreßt, in kochendem Alkohol gelöst, der beim Erkalten herauskrystallisirende Kampher nochmals von salzsäurehaltigem Alkohol abfiltrirt, auf dem Filter mit Alkohol gewaschen, im Wasserbade getrocknet, mit gepulvertem Ätzkali gemengt und in derselben Temperatur sublimirt. Das Sublimat erscheint vollkommen weiß, durchscheinend, ohne bestimmte Krystallform, fast geruchlos, leicht knetbar, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, schmilzt bei 115° C. ganz ruhig und siedet bei 105, verflüchtigt sich aber wie der gewöhnliche Kampher bei jeder Temperatur und zersetzt sich beim Sieden unter Entweichen saurer Dämpfe. Es ist unlöslich in Wasser, in beinahe 3 Th. Alkohol und in Äther löslich, krystallisirt aus letzterm beim Verdampfen in Blättern, löst sich in der Wärme in concentrirter Salpetersäure mit Salpetergasentwicklung, erfährt von Schwefelsäure in der Kälte keine Einwirkung, wird aber in der Hitze von derselben unter Entwicklung von schwefelichter Säure und Absatz von Kohle zersetzt. Beim Durchtreiben des künstlichen Kamphers mit Ammoniakgas durch glühende Röhren zersetzt er sich unter Abscheidung eines Öls und Kohle; seine alkoholische Lösung wird jedoch weder durch Silbersalpeter noch salpetersaures Quecksilberoxydul verändert oder getrübt. Der künstliche Kampher ist zusammengesetzt aus 10 At. Kohlenstoff, 17 At. Wasserstoff, 1 At. Chlor, wonach derselbe sich als eine Verbindung von Terpentinöl (oder vielmehr dem isomerischen Bestandtheil desselben) mit Salzsäure (10 At. Kohlenstoff, 16 At. Wasserstoff + 1 At. Salzsäure) betrachten läßt. Die zweite Verbindung, das flüssige, salzsaure Terpentinöl, bleibt nach der Trennung des künstlichen Kamphers zurück und ist ebenfalls mit Säure gesättigt. Sie besitzt eine braune Farbe,

Digitized by Google

ist schwerer als Wasser, etwas weniger flüssig als gewöhnliches Öl, stößt weiße Dämpfe aus, nimmt durch Destillation aus einer kleinen Retorte eine weiße Farbe an, ohne jetzt mehr Dämpfe auszustoßen, reagirt nicht sauer, wird durch Alkohol in ein saures, auch bei Zusatz von Wasser gelöst bleibendes, und in ein durch Wasser daraus fällbares, öliges Produkt zersetzt. Leitet man Chlorgas durch das saure Öl, so entweichen salzsaure Dämpfe; es wird wie das gewöhnliche Öl dickflüssig, ohne mit Wasser in Berührung selbst nach längerer Zeit Krystalle abzusetzen; ein in dasselbe getauchtes Stück Papier verbrennt nachher mit stark rußender, grüner Flamme mit dem Geruch nach Benzoesäure. — Der künstliche Kampher wird durch Destillation mit kaustischer Kalkerde zerlegt und daraus ein Öl erhalten, welches, nochmals über Kalkerde rectificirt, fast farblos erscheint, einen aromatischen Geruch besitzt und selbst bei 0 vollkommen wie Terpentinöl flüssig bleibt. Mit Kalium zeigt es keine Entwicklung von Wasserstoffbläschen; gegen Jod, Ätzkali, Salpetersäure und Schwefelsäure verhält es sich wie Terpentinöl, und gibt mit trocknem, salzsaurem Gas sogleich künstlichen Kampher. Sein spec. Gew. ist 0,87, sein Siedpunkt + 145 C. Seine Zusammensetzung ist ganz die des Terpentinöls, nehmlich 10 At. Kohlenstoff, 16 At. Wasserstoff. Das Öl, welches aus der flüssigen Verbindung von Terpentinöl und salzsaurem Gas durch Zersetzung mit Kalk erhalten wird, ist vollkommen farblos, leichtflüssig wie Terpentinöl, hat ein specifisches Gew. von 0,86 und sein Siedpunkt fällt bei + 134 C. Es verhält sich übrigens wie das Terpentinöl. Blanchet und Sell haben dasjenige Öl, welches mit Salzsäure die feste Verbindung gibt, Peucil, und das andere Dadyl genannt, welche Namen von den griechischen Namen für Tanne und Fichte, und von ὕλη, Stoff abgeleitet sind. Der reine künstliche Kampher wird zwar nicht benutzt, aber der Liquor antarthriticus Potti, der durch Destillation eines Gemenges von gleichen Theilen Terpentinöl und Kochsalz, mit ½ Th. vorsichtig zugesetztem Vitriolöl bereitet wird, dankt demselben seine medizinische Wirksamkeit.

Oleum Thymi, Thymianöl. Aus dem blühenden Kraut von Thymus vulgaris destillirt. Das Öl ist wasserhell, blaßgelb oder grünlich, wird später röthlich oder braun, ist dünnflüssig, von starkem Thymiangeruch und Geschmack und 0,908 specifischem Gewicht. Mit der Zeit setzt es Thymianstearopten ab.

Oleum Tiliae. Die Lindenblüthen verdanken ihren lieblichen Geruch einem ätherischen Öl, das darin aber nur in äußerst geringer Menge vorhanden ist. Landerer (B. Rep. 8. B. S. 103) erhielt aus den von Constantinopel kommenden Lindenblüthen, welche sich durch einen höchst feinen, aromatisch honigähnlichen Geruch und eben so feinen Geschmack vor allen andern auszeichnen, durch Destillation mit Wasser ein Destillat, welches die Lieblichkeit des Geruchs, die Feinheit des Geschmacks im höchsten Grade besaß und sich auf der Oberfläche mit einer dünnen Ölschichte bedeckte, die sich durch Zusatz von Kochsalz vermehrte. Dieses ätherische Öl ist vollkommen farblos, doch durchs Licht sich leicht röthend, sehr leichtflüssig, eben so flüchtig,

Digitized by Google

von höchſt angenehmem, feinem Geruch und ſüßlichem Geſchmack, ſo daß es, was Feinheit des Geruchs anbelangt, allen andern vorzuziehen ſeyn möchte. Wenige Tropfen des Oels in Alkohol gelöſt und freiwillig verdunſten gelaſſen, erfüllten das Zimmer mit den lieblichſten Düften. In der Türkei ſoll unter dem Namen Jasmin ein Oel in kleinen Fläſchchen vorkommen, welches durch Schichten der halbgetrockneten Lindenblüthen zwiſchen mit fettem Oele getränkter Baumwolle und nachheriges Auspreſſen bereitet werden ſoll. — Broſſat (Journ. d. Pharm. 1820) deſtillirte zweimal mehr als 100 Pf. Lindenblüthen mit Waſſer, und erhielt ſo ein trübes, angenehm nach peruvianiſchem Balſam riechendes Deſtillat, auf dem ſich einige Tropfen eines gelben, ätheriſchen Oels abſonderten. Nachdem Broſſat viel von dieſem deſtillirten Waſſer getrunken hatte, empfand er eine ganz beſondere, erheiternd berauſchende und narkotiſche Wirkung.

Oleum Valerianae, Baldrianöl. Aus der Wurzel von Valeriana officinalis bereitet. Ein blaßgelbes oder gelbgrünliches, dünnflüſſiges Oel, mit der Zeit bräunlich und dickflüſſig werdend, von durchdringendem, unangenehmem, baldrianähnlichem Geruch, gewürzhaftem, bitter kampherartigem Geſchmack, 0,1944 ſpec. Gew. und ſaurer Reaction, von der darin befindlichen Baldrianſäure (ſ. Aq. Valerian. S. 396). In Äther und Alkohol iſt es leicht, in Waſſer ſchwer auflöslich, ſich mit Salpeterſäure blau färbend und dann in Sauerkleeſäure übergehend. Wird das Oel mit Waſſer über Magnes. alb. deſtillirt, ſo geht es völlig waſſerhell und farblos über, reagirt nun nicht mehr ſauer und beſitzt zwar noch den eigenthümlichen Baldriangeruch, der jedoch viel ſchwächer und etwas angenehmer als vorher iſt.

Camphora. Kampher.

An die ätheriſchen Öle reiht ſich der natürliche Kampher an, der nach Berzelius als ein eigenthümliches Stearopten zu betrachten iſt. Er iſt ſchon ſeit undenklichen Zeiten im Orient bekannt geweſen, man weiß aber nicht genau, wenn er zuerſt in Europa eingeführt worden iſt. Früher rechnete man ihn bald zu den Harzen, bald zu den Gummiarten, bis ihn Neumann zuerſt als beſondern Körper aufführte. In Indien unterſcheidet man vornehmlich zwei Arten von Kampher, den Japaniſchen und Sumatraiſchen, oder den Kampher von Borneo. Der größte Theil des Kamphers kommt aus Japan von Laurus camphora, woſelbſt man den ganzen Baum, Wurzel, Stamm, Äſte, Zweige und Blätter zerkleinert, in große, eiſerne Kolben mit Waſſer bringt, die mit irdenen Helmen bedeckt ſind, welche innen mit Binſen oder Reißſtroh ausgekleidet werden. Man erhitzt zum Kochen, wo der Kampher, vom Waſſerdunſt mit in die Höhe geriſſen, ſich an die Binſen oder das Stroh anlegt, wo er dann abgenommen und als roher Kampher, aus graulichen, zuſammengehäuften, öligen, feuchten, mehr oder weniger unreinen Körnern beſtehend, nach Europa geſendet und daſelbſt weiter gereinigt oder raffinirt wird. Dieß geſchieht auf die Weiſe, daß man den von den

Digitized by Google

anhängenden, gröbern Unreinigkeiten durch ein nicht zu feines Sieb befreiten Kampher mit dem achten Theil Kreide oder zerfallenem Ätzkalk vermengt und in Sublimirgefäßen von Glas, die eine kugelrunde Gestalt haben, nach dem Boden zu aber platt gedrückt sind, im Sandbade in eigenen, dazu eingerichteten Öfen sublimirt. Die Oeffnung dieser Gefäße wird mit Baumwolle leicht verstopft und auch mit Hüten von verzinntem Eisenbleche bedeckt, die ebenfalls noch mit heißem Sande überschüttet werden. Das Feuer ist dann so zu regiren, daß der Kampher anfangs wie ein Öl fließt, dann so weit zu verstärken, daß er sich als Dampf verflüchtiget. Es wird nun von dem Eisenbleche der Sand entfernt, und ein anderer in der Mitte durchbohrter Hut von Blech aufgesetzt, wodurch der theils sich verflüchtigende Kampher aufgesammelt, theils die Mündung des Gefäßes offen erhalten wird, damit dieses nicht zersprengt werden kann. Der aufsteigende Kampher, sich an den obern Theil des Glases anlegend, wird durch die daselbst noch befindliche Wärme veranlaßt, in eine halbgeschmolzene, durchsichtige Masse zusammenzutreten, da er sonst in einem höheren, mehr abgekühlten Sublimirgefäße nur lockere Blumen liefern würde. Auf dem Boden des Sublimirgefäßes bleiben die dem rohen Kampher beigemengten Unreinigkeiten zurück, während die zugesetzte Kreide oder Kalkerde das anhängende, gefärbte Öl bindet, welches sonst mit dem Kampher verbunden aufsteigen würde. — Der rohe Kampher kann auch nach Dossie (geöffnetes Laboratorium ꝛc. **1783.** S. **300**) auf nassem Wege gereinigt werden, wenn man ihn in Alkohol auflöst, die Auflösung filtrirt, aus dieser den Kampher mit Wasser fällt, den Bodensatz durch ein Filter scheidet und nachher in kugelförmigen Gläsern in gelinder Hitze des Sandbades schmilzt, wo dann der Kampher beim Erkalten zu runden Kuchen gesteht, die man nach dem Zerschlagen der Gläser herausnimmt. Das Zusammenschmelzen des Kamphers kann jedoch eben so gut in flach kugelförmigen, mit einem Deckel versehenen, eisernen Pfannen geschehen, wo die gläsernen Gefäße erspart werden. — Der raffinirte Kampher kommt im Handel in weißen, durchscheinenden, convex-concaven, **1—2** Pfund schweren Kuchen von krystallinischem Gefüge vor, die in der Mitte insgemein durchlöchert sind. Er ist weiß, fest, nicht besonders hart, etwas zähe, läßt sich mit dem Nagel eindrücken, mit einem Messer schneiden, leicht in kleinere, stets eckige Stücke zerbröckeln, jedoch nicht für sich, aber durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol, Äther oder Öl zu einem feinen Pulver zerreiben und besitzt ein spec. Gew. = **0,996**. Schon in der Entfernung verbreitet er einen besondern durchdringenden, aromatischen, dem Rosmarin sehr ähnlichen Geruch und zeigt einen scharfen, anfangs erwärmenden, nachher kühlenden, etwas bittern Geschmack, wobei er sich, zwischen den Zähnen gekaut, wie Wachs verhält. An der Luft bleibt er unverändert, verwandelt sich nicht wie die ätherischen Öle in Harz, verdunstet aber nach und nach unmerklich an der Luft ohne Rückstand. Er schmilzt bei + **140** R., einen dünnflüssigen Zustand annehmend, geräth bei + **165** R. ins Kochen und verflüchtigt sich in weißen, dicken, stechenden Dämpfen. Er ist einer regelmäßigen Krystallisa-

Digitized by Google

tion fähig und läßt sich, namentlich durch Sublimation, in Octaedern, einseitigen Pyramiden oder sechsseitigen Blättern darstellen. Sowohl im festen, als flüssigen, als in Alkohol aufgelösten Zustande besitzt er nach Schweigger (s. dessen Journ. n. R. IX. 217) doppelte Strahlenbrechung. Er ist leicht entzündlich, sein Dampf kann in einer ziemlichen Entfernung angezündet werden und selbst auf Wasser oder Schnee brennt er fort, wobei er eine große, helle Flamme verbreitet unter Ausstoßung von Rauch, aber ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Im Sauerstoffgas brennt er mit einer sehr glänzenden Flamme, wobei sich Kohlensäure, Wasser und etwas Kampfersäure erzeugt. In Dampfgestalt durch eine glühende Röhre geleitet, liefert er brennbare Gasarten und ein flüchtiges Öl, welches Kampher aufgelöst enthält, hinterläßt aber keine Kohle. Mit Thonerde destillirt, wird er unter Bildung eines brenzlichen Öls, (s. diesen Artikel), kohlensauren und Kohlenwasserstoffgases und etwas Kampfersäure zersetzt, wobei in der Retorte Kohle mit Thonerde verbunden bleibt. Wird der Kampher in kleinen, länglichen Stücken von ½ bis ¼ Linie im Durchmesser auf kaltes Wasser in eine Schale geschüttet, so sieht man die Stückchen sich ununterbrochen bewegen, theils um sich selbst drehen, theils sich anziehen, theils zurückstoßen. Diese kreisende Bewegung erklärt Venturi aus der Bildung eines auf dem Wasser sich ausbreitenden und dann verdampfenden Öls. In Wasser ist der Kampher etwas löslich, das Aufgelöste beträgt aber kaum $\frac{1}{1000}$, doch nimmt das Wasser seinen Geruch und Geschmack an; durch anhaltendes Schütteln löst sich aber nach Brandes **1** Theil desselben in **525** Th. Wasser auf. Die Kohlensäure befördert die Auflösung nicht. Reines Kali, nicht Natrum und Ammoniak, gibt die kleine Menge des in Wasser aufgelösten Kamphers durch Trübung zu erkennen. Durch Hülfe von Zucker, Mimosen- und Tragantgummischleim, Eygelb, Mandelteig, gebrannter Magnesia ꝛc. läßt er sich jedoch, nachdem er zuvor mit einigen Tropfen Alkohol zerrieben worden, in größerer Menge mit dem Wasser vermischen. Nach dem Journ. de Pharm. de Philadelphia wird die Auflöslichkeit des Kamphers in Wasser durch Zusatz von Magnesia oder kohlens. Kalk vermehrt, indem dieselbe Quantität Wasser, welche ohne Zusatz von Magnesia mit Kampher verrieben, bloß **13** Gran desselben bei gewöhnlicher Temperatur aufnimmt, bei gleichzeitiger Verreibung mit **1** bis **2** Drachmen gebrannter Magnesia **50**, mit einfach kohlensaurer Magnesia **35**, mit präparirter Kreide **53** Gran Kampher aufzulösen vermag. Wird der Kampher der Hitze des papinianischen Topfes ausgesetzt, so zeigt er sich jetzt, indem seine Grundmischung verändert zu werden scheint, in großer Menge in Wasser auflöslich, ohne sich wieder abzuscheiden. Der Kampher selbst befördert die Auflösung der Gummiharze, besonders der Myrrhe in Wasser. Im Alkohol löst er sich leicht und in Menge auf; in der Wärme nimmt der Alkohol mehr als die Hälfte seines Gewichts auf. Das Wasser schlägt ihn unverändert daraus nieder und zwar bei langsamerm Zusetzen in kleinen, blättrigen oder fadenartigen Krystallen. Die Auflösung des Kamphers in verdünntem Alkohol, führt den Namen Kampherspiritus (Spiritus

Digitized by Google

camphoratus). Die Auflösung des Kamphers in absolutem Alkohol erhöht sehr die auflösende Kraft desselben auf den Copal. Auch der Äther, die Naphthaarten, die fetten und flüchtigen Öle lösen den Kampher auf, er schmilzt aber nicht in Terpentinöl und verdünnter Salpeterſ., wie die Stearoptenarten. Gummiharze und reine Harze, Blei- und Wachspflaster, welche er weich und klebrig macht, vereinigen sich in allen Verhältniſſen mit dem Kampher. Mit Schwefel und Phosphor läßt er sich zusammenschmelzen; in Schwefelalkohol löst er sich schnell auf, diese Auflösung ist mit Alkohol, nicht aber mit Wasser mischbar, indem letzteres daraus den Kampher abscheidet. Jod gibt mit ihm eine braune, weiche, zerfließliche, sowohl in Alkohol als in Wasser auflösliche Masse. Das Schwefelkalium vereinigt sich auf naſſem und trocknem Wege mit dem Kampher; diese Verbindung ist in Wasser löslich und Säuren scheiden daraus den Kampher in Verbindung mit dem Schwefel als eine pflasterähnliche Masse aus. In Brom löst sich der Kampher sehr gut auf, wobei das Brom größtentheils Geruch und Flüchtigkeit verliert. Durch Abkühlung wird diese Verbindung fest und kryſtalliſirt.

Concentrirte Säuren lösen im Allgemeinen den Kampher schon in der Kälte auf, Wasser fällt ihn daraus unverändert, doch scheint sich mit der Zeit die Auflösung zu zersetzen. In der Hitze wird er aber von den Mineralsäuren zersetzt. Die schwefelsaure Kampherlösung ist dunkelbraun, in der Wärme wie Pech fließend, löst sich in Alkohol auf, und Wasser scheidet daraus den größten Antheil Kampher aus. Wird diese Auflösung aber erhitzt, so entwickelt sich daraus ein flüchtiges, nach Pfeffermünze und Kampher riechendes Öl, schweflige Säure und Hydrothionſ., mit Zurücklaſſung von Kohle und einer gerbstoffartigen in Wasser löslichen Subſtanz. Rauchende Salpeterſ. löst den Kampher gleichfalls leicht in der Kälte auf, die Auflöſ. scheidet sich in 2 Schichten, wovon die obere eine dickflüſſige, ölartige Beſchaffenheit zeigt, eine gelbe Farbe beſitzt, selbst in bedeutender Kälte flüſſig bleibt und sich in Alkohol durch Schütteln damit vollkommen auflöst, ohne die mindeſte Wärme zu erregen. Die unten stehende Flüſſigkeit dagegen ist farblos, enthält jedoch ebenfalls etwas Kampher aufgelöst, der aber schon eine Veränderung erfahren hat. Die ölartige Verbindung hat den Namen saures Kampheröl, salpetersaurer Kampher erhalten, und der Kampher ist darin im unveränderten Zuſtande mit der Salpetersäure verbunden. Wird das Kampheröl in Waſſer gegoſſen, so sinkt es sogleich darin zu Boden, durch Umrühren zerfällt es dann sofort in sich ausscheidenden Kampher und Salpetersäure. Da aber nach Wenzel der aus dem sauren Kampheröl geſchiedene Kampher, sich in bedeutender Menge durch Schütteln mit Wasser in demſelben auflöst, so scheint er doch ebenfalls schon einige Veränderungen erlitten zu haben.

Das saure Kampheröl greift die Metalle außer Queckſilber nur wenig an, weil es sie sogleich mit Kampher überzieht. Durch mehrmaliges Abziehen der mäßig starken Salpetersäure über Kampher, wird derſelbe in eine eigenthümliche Säure, die Kampherſäure, verwandelt. Deſtillirt man nach Klauer (Trommsd. n. J. XXV. St. 2. S. 285) aus rauchender Sal-

Digitized by Google

petersäure bei gelindem Feuer das rauchende Wesen in einen Ballon, worin sich ein Stückchen Kampher befindet, so werden die Dämpfe absorbirt und der Kampher schmilzt zu einer dicken, öligen Flüssigkeit, über der sich eine röthliche Flüssigkeit befindet. Die gasförmige Salzsäure, schweflige Säure und Flußsäure lösen den Kampher auf und ertheilen ihm einen gasförmigen Zustand. Mit Phosphorsäure verbindet er sich sehr gut, und mit der Bernsteinsäure und Borarsäure vereinigt er sich, wenn sie in Alkohol aufgelöst sind, in allen Verhältnissen. Concentrirte Essigsäure nimmt noch einmal so viel Kampher auf, als sie selbst beträgt. Die erhaltene Auflösung stellt eine helle, dickliche, scharfschmeckende, erwärmt entzündliche und gänzlich verbrennende Flüssigkeit dar, aus der Wasser den Kampher fällt. Verdünnte Essigsäure löst nur wenig Kampher auf. Der Acetum camphoratum der Bair. Pharmac. wird durch Auflösen von 1 Theil Kampher in 50 Theilen concentrirter Essigsäure dargestellt. Dörffurt (d. deutsches Apothekerb. 1. Th. S. 95) löste eine halbe Unze Kampher in eben so viel starker Essigsäure auf, und vermischte damit durch wechselweises Zugießen anderthalb Unzen Alkohol und anderthalb Unzen Wasser. Die wasserklare Mischung hatte sich, als sie in einem verstopften Glase im Keller längere Zeit aufbewahrt worden war, in zwei verschiedene Flüssigkeiten getrennt. Die obere, welche den vierten Theil des Ganzen auszumachen schien, stand, in Gestalt eines strohgelben Oels, auf der untern, farblosen, hellen Flüssigkeit, womit sie sich durch Schütteln nicht vereinigen ließ. Sie besaß neben dem angenehmen Geruch der Essignaphtha den völligen Geschmack des Kamphers, nur in höherm Grade. Sie war ziemlich flüchtig und hinterließ beim Verdampfen Kampher mit anhängender Essigsäure. Ein Scrupel davon mit eben so viel Rosmarinöl und ein Tropfen Terpentinöl vermischt, ließ sich kaum vom ächten Cajeputöl unterscheiden. Zwei Theile, mit einem Theil des zerflossenen Eisenchlorids geschüttelt, entzogen diesem das Eisen und färbten sich goldgelb. Verstärkte Holzessigsäure löst mehr Kampher auf, als ihr eigenes Gewicht beträgt. In den wässerigen Alkalien ist der Kampher unauflöslich, doch ist er sowohl mit Ätzkali als mit Ätzammoniak durch Alkohol und Oele verbindbar. Nach Saussure absorbirt der Kampher ohngefähr 1 Vol. Ammoniakgas. Die Neutralsalze scheinen keine Einwirkung auf den Kampher auszuüben. Durch Ätzkalkerde wird der Kampher bei dunkler Rothglühhitze, wenn dessen Dampf über in einer Röhre erhitzten Kalk streicht, in ein leichtes, wenig gefärbtes, leicht in Alkohol und Äther, nicht aber in Wasser lösliches Oel, zersetzt, welches aus 30 At. Kohlenstoff, 44 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff besteht und von Freny (Ann. d. Ch. et de Phys. Mai 1831. S. 5) den Namen Camphrone erhalten hat. Der Kampher ist zusammengesetzt aus 10 Kohlenstoff, 16 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff, hat also mit dem Colophonium-Harz gleiche Zusammensetzung.

Der Sumatraische oder Baroskampher, der auch auf der Insel Borneo gewonnen werden soll, stammt von Dryobalanops Camphora, einem von Laurus Camphora ganz verschiedenen Baume ab. Die Äste des Baums

Digitized by Google

bekommen von selbst Risse, aus denen ein Öl abfließt, das an der Luft zu Kampher erstarrt. In diesem Öl scheint der Kampher mit einem sehr flüchtigen Elaeopten verbunden zu seyn, welches in der Folge daraus verdunstet. Der Baum wird etwa 12 Fuß über der Erde angehaut, damit man sieht, ob er noch Öl oder schon Kampher enthält, im ersteren Fall sammelt man das natürliche Kampheröl, welches nach einiger Zeit den Kampher absetzt; im zweiten haut man den Baum um, spaltet ihn und sammelt den in der Markhöhle reichlich enthaltenen Kampher; in den umgehauenen, ölreichen Bäumen bildet sich dann nicht selten nach einigen Jahren eine neue Menge Kampher. Da die Japaner diesen Kampher sonst so überaus schätzten, und von den Holländern zu einem äußerst hohen Preiß erhandelten, so kam er früher nie nach Europa. Jetzt soll dieser Kampher aber auch auf den europäischen Markt kommen, weil er in Indien nicht mehr gesucht wird. Er soll klar wie Glas seyn, bei seinem Anfühlen etwas weniger fettig, weniger flüchtig und stärker von Geruch seyn als der gewöhnliche, und beim Raffiniren das Laboratorium mit einem sehr deutlichen Veilchengeruche erfüllen, im Übrigen ist er aber nicht unterschieden.

Eine dritte Sorte Kampher wird noch in beiden Indien aus dem wahren und indischen Zimmtbaum (Laurus Cinnamomum, Laurus Cassia) erhalten, der aber selten in Handel kommt. — Der sich aus verschiedenen ätherischen Ölen, z. B. dem Lavendelöl, Majoranöl, Rosmarinöl abscheidende Kampher, den Proust (s. Crells chem. Ann. 1793. 1. B. S. 229) mit dem gewöhnlichen Kampher übereinstimmend erklärt, scheint jedoch sich mehr dem Stearopten jener Öle gleich zu verhalten (s. Olea aetherea).

Die Kampfersäure wird erhalten, wenn man 1 Theil Kampher mit 12 Theilen Salpetersäure in einer gläsernen Retorte mit angefügter Vorlage bis zum Sieden erhitzt, die überdestillirte Säure in die Retorte zurückgießt, die Hälfte aufs Neue überzieht, dieß Verfahren nochmals wiederholt und zuletzt das Sieden so lange fortsetzt, bis nur noch das Viertheil der angewandten Säure in der Retorte bleibt. Beim Erkalten scheidet sich dann die Kampfersäure aus. Von der anhängenden Salpeters. ist sie leicht durch mehrmaliges Auswaschen zu trennen. Die Kampfersäure bildet weiße Blättchen, oder kleine, sechsseitige, federartig vereinigte Pyramiden. Ihr Geschmack ist bitter, säuerlich, beim Erhitzen verbreitet sie einen kampherartigen, später stechenden Geruch, kommt bei + 62,5 C. in wasserhellen Fluß und verflüchtigt sich schon in niederer Temperatur. An der freien Luft erhitzt, brennt sie mit heller Flamme, ohne Rückstand zu hinterlassen. Sie erfordert 100 Theile kaltes und 9 Theile kochendes Wasser zur Auflösung. Mit Alkohol, Äther, flüchtigen und fetten Ölen ist sie mischbar und wird durch Erhitzen mit Salpetersäure und Braunstein in Essigsäure verwandelt. Mit den Basen bildet die Kampfersäure krystallisirbare Salze. Sie ist zusammengesetzt aus 10 At. Kohlenstoff, 16 At. Wasserst. und 4 At. Sauerst. Durchs Kochen mit Vitriolöl oder Salzsäure und Alkohol geht sie in Kampferweinsäure über, die nicht krystallisirt, in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alko-

Digitized by Google

hol und Alkalien löst und aus letzterer Verbindung durch Säuren ausgefällt wird. Destillirt man Kampher über einer Alkoholflamme, so geht nebst entzündlichen Gasarten eine butterartige Substanz über, aus welcher Alkohol wasserfreie Kampherſ. (10 Kohlenst., 14 Wasserst., 3 Sauerst.) aufnimmt, die beim Erkalten der Lösung krystallisirt.

Olea empyreumatica. Brenzliche Oele, Brandöle, Brenzöle.

Diese Art Öle verdankt ihre Entstehung der Zersetzung anderer organischer Substanzen mittelst der Hitze. Mehrere derselben kommen natürlich vor, die meisten werden aber künstlich erzeugt (s. Acid. acetic. pyro-lignosum S. 16). Im rohen Zustande sind sie dickliche, gelbe, braune oder schwarze, im reinen Zustande dünnflüssige und wasserhelle Flüssigkeiten, die auf Papier Ölflecken machen. Sie sind jedoch in ihren Eigenschaften verschieden, je nach dem Stoffe, aus welchem sie erhalten worden sind. Fast alle zeichnen sich durch einen widerlichen, brenzlichen, an starren Körpern lange haftenden Geruch, und einen eigenthümlichen, widrigen, scharfen, brenzlichen Geschmack aus. In der Hitze sind sie im reinen Zustande vollständig, im unreinen nur zum Theil flüchtig, lassen sich leicht entzünden und brennen mit heller und rußender Flamme. Die reinen brenzlichen Öle verdunsten in der atmosphärischen Luft, und, dieser beigemischt, geben sie ihr zuweilen die Eigenschaft mit Flamme zu brennen, wenn sie zu einer feinen Öffnung herausströmt und mit einem brennenden Körper entzündet wird. An der Luft ziehen sie in der Regel Sauerstoff an, werden dicker und allmählig in ein dunkles und schwarzes Harz verwandelt, was auch augenblicklich geschieht, wenn man sie mit einer warmen, neutralen und etwas concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd schüttelt, wobei dieses zum Oxydulsalz reduzirt wird. Mehrere der brenzlichen Öle verändern sich jedoch nur unbedeutend an der Luft und können daher lange an der Luft aufbewahrt werden, äußern auch nicht die reduzirende Eigenschaft auf das schwefelsaure Eisenoxyd. Im Wasser sind die brenzlichen Ole sehr wenig löslich, ertheilen demselben aber ihren Geruch und Geschmack; in Alkohol, Äther, ätherischen und fetten Ölen lösen sie sich leicht auf; sie selbst lösen Kampher und Harze auf. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt mit ihnen Verbindungen, die der Schwefelweinsäure etwas gleichen. Von flüssigen fixen Alkalien werden einige unvollkommen, andere gar nicht aufgenommen, mit Ätz-Ammoniak bilden sie wenig haltbare und unvollständige Linimente. Nach Reichenbachs Untersuchungen stellen die brenzlichen Öle Gemische dar von verschiedenartigen Stoffen, als von Kreosot, Picamar, Paraffin, Eupion, Kapnomor, Pittakall, Cholesterin, bisweilen Naphthalin, zum Theil auch Fettsäuren, Essigsäure, Blausäure, Humussäure, Ammoniak, Brandharz, einer leicht oxydablen, an der Luft sich bräunenden und schwärzenden, vermoderten Substanz, einer noch nicht dargestellten, brechenerregenden Verbindung und etwas Mesit in variirenden Verhältnissen und selbst mit Mangel an einem oder mehreren dersel-

Digitized by Google

ben, oder mit einer oder mehreren ganz fremdartigen Substanzen. Die Elementar-Analyse zeigt, daß die meisten, vegetabilischen Brandöle aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff zusammengesetzt sind; die aus thierischen Stoffen erhaltenen aber auch noch Stickstoff enthalten. Das durch Destillation thierischer Substanzen erhaltene brenzliche Öl, welches sich vorzugsweise durch einen aufs äußerste widrigen Geruch auszeichnet, scheint diese Eigenschaft einer eigenthümlichen, darin enthaltenen Phosphorverbindung zu verdanken.

Officinelle brenzliche Öle sind:

Oleum Petrae Petroleum, Steinöl, Bergöl. Dieses Öl findet sich an sehr vielen Orten, wo es aus der Erde oder Felsenritzen hervorquillt, auch wohl in einigen Gegenden schwimmend angetroffen wird. Wir erhalten es gewöhnlich aus Italien, Sicilien, dem Elsaß und aus verschiedenen andern Gegenden. Am häufigsten findet es sich in Asien. Bei Bacu unweit Derbend in Persien am kaspischen Meere besteht die Erde aus einem mit Steinöl durchtränkten Thonmergel, in diesen gräbt man Brunnen von 30 Fuß Tiefe, in denen sich das Öl nach und nach in bedeutender Menge ansammelt und dann ausgeschöpft wird. An einigen Stellen ist es in solcher Menge vorhanden, daß sein Dunst sich entzünden läßt und dann so lange fort brennt, bis man sie auslöscht. Die Entstehung des Steinöls leitet man gewöhnlich durch unterirdische Verkohlung organischer Substanzen oder Erhitzung des Asphalts, der Steinkohlen her. Reichenbach (Schweig. Journ. LXIX. S. 19) welcher fand, daß das Steinöl schon gebildet in den Steinkohlen vorhanden ist, insofern man durch Destillation solcher Kohlen mit Wasser ein Oel überdestillirt erhält, welches in allen seinen Eigenschaften durchaus keinen bestimmten Unterschied von persischem Steinöl erkennen läßt, und daß weder das eine noch das andere dieser Oele kein Paraffin oder Eupion (Produkte der trocknen Destillation organischer Körper) enthält, folgert aus diesen, und aus dem auch bei ganz unverfälschtem Steinöl deutlich wahrzunehmenden Terpentingeruch, daß das Steinöl kein Produkt der trocknen Destillation, sondern als das Terpentinöl der Pinien der Vorwelt zu betrachten sey.

Die Steinkohle selbst ist eigentlich keine Kohle, sondern eine durch Wärme leicht zersetzbare Kohlenwasserstoffverbindung, denn in großer Hitze müßte sie, wie noch jetzt in brennenden Grubenfeldern geschieht, verkoakt worden seyn, und ätherische Öle, die man selbst mit Wasser davon abdestilliren kann, könnten sich darin gar nicht finden. Gregory hat aber die Gegenwart des Paraffins im Steinöl von Rangoon evident bewiesen und auch die des Eupions sehr wahrscheinlich gemacht. Da nun auch Kobell (J. f. prakt. Ch. VIII. S. 305) in dem Steinöl von Tegernsee, in welchem schon Fuchs 1809 und Buchner 1820 bereits eine paraffinähnliche, von letzterem als Bergfett beschriebene Substanz entdeckten, unzweifelhaft Paraffin nachgewiesen hat, so scheint nun bewiesen zu seyn, daß es auch Steinöl ge-

Digitized by Google

den kann, welches als Produkt der trocknen Destillation angesehen werden muß. Es kommen von diesem Öl mehrere Sorten vor. Das feinste Steinöl oder die Naphtha, Bergnaphtha (Naphtha montana), das außer in Persien am reinsten bei Amiano im Herzogthum Parma quillt, ist wasserhell oder nur wenig gelblich gefärbt, hat ein spec. Gew. von 0,753—0,80 und verfliegt als ein reines, flüchtiges Öl äußerst schnell, ohne daß es auf damit getränktem Papier eine Spur zurückläßt. Wegen dieser Verdunstbarkeit läßt es sich schon in ziemlicher Entfernung anzünden, brennt mit bläulichgelber Flamme und viel dicken Ruß absetzendem Rauche. Es hat einen überaus durchdringenden, nicht unangenehmen, dem rectifizirten Bernsteinöl nahe kommenden Geruch und diesem ähnlichen, scharfen Geschmack. Beim Reiben zwischen den Händen verbreitet es einen terpentinartigen Geruch; mit Wasser läßt es sich unverändert überdestilliren. Die zu uns gelangende Naphtha möchte wohl größtentheils rectifizirtes, gewöhnliches Steinöl seyn. — Das gewöhnliche Steinöl, wie es im Handel vorkommt, ist mehr oder weniger roth oder rothgelb, dünnflüssig und durchsichtig, riecht stark und unangenehm brenzlich, schmeckt widerlich scharf brenzlich, reagirt sauer, hat ein spec. G. von 0,902 und wird an der Luft allmählig verdickt, während die feinste Bergnaphtha an derselben unverändert bleibt. Wasser löst das Steinöl nicht auf, nimmt aber, damit geschüttelt, dessen eigenthümlichen Geruch an. Nach Fiedler und Wild (Brand. Archiv. XXV. S. 250) löst es sich schwer in Alkohol von 84 PC.; in absolutem Alkohol und Äther ist es aber leicht löslich; beträgt die Temp. 9—10° R., so nimmt absoluter Alkohol seine gleiche Menge davon auf, bei einer niederen Temperatur erfolgt die Auflösung nur unvollkommen oder das schon aufgelöste scheidet sich theilweise aus. Fette und ätherische Öle verbinden sich mit dem Steinöl; selbst löst es Kampher, Phosphor, Schwefel, feste und flüssige Harze; von Jod nimmt es ⅛ seines Gewichts auf. In der mit Steinöldampf gesättigten atmosphärischen Luft brennt Phosphor nicht. Die Mineralsäuren wirken wenig auf das Steinöl ein; die weiße und rauchende Salpetersäure erhält bei der Einwirkung darauf bloß eine sehr schwache gelbe Nuance. Von salzsaurem Gas absorbirt das Steinöl bloß sein 2½faches Volum. Läßt man Chlorgas durch das Öl streichen, so wandelt es sich in Salzsäure um und das Öl wird einige Zeit hindurch rauchend. Nachher ist das Öl entzündlich, flüssig und löst sich in wasserhaltigem Alkohol leichter als vorher. Von Ammoniakgas verschluckt das Steinöl sein 2½ Volum. Ätzkali- und Natrumlauge sind sowohl in der Kälte als selbst in der Hitze wirkungslos auf dasselbe; bei anhaltender Digestion des Gemengs soll jedoch nach Dörffurth eine der Starkeischen Seife ähnliche Verbindung entstehen. Unverdorben (Schw. Jahrb. XXVII. S. 248) erhielt, als er weißes Steinöl mit Wasser und etwas Kalkhydrat der Destillation unterwarf und das Übergehende zu verschiedenen Malen abnahm, Öle, die bei verschiedenen Temperaturen kochten, so daß er das Steinöl als aus mehreren flüchtigen Ölen bestehend ansieht. Das Steinöl von Amiano ist im reinsten Zustande (nach 3maliger Destillation unter je-

Digitized by Google

desmaliger Anwendung bloß des zuerst übergegangenen Antheils) aus 3 At. Kohlenstoff und 5 At. Wasserstoff zusammengesetzt, fast geruch- und geschmacklos, sehr flüchtig, schon bei 85,5 kochend und unverändert überdestillirend, während die unreinern Steinölsorten erst bei 150—170 C. sieden und ein dunkelgefärbtes Harz zurücklassen. Nach Blanchet und Sell enthält das persische Steinöl vier verschiedene Öle, wovon das erst übergehende, welches vollkommen farblos ist, aromatisch riecht und ein specifisches Gewicht von 0,740 besitzt, aber nur in geringer Menge erhalten wird, schon bei 94° siedet und aus 84,71 Kohlenstoff und 14,3 Wasserstoff besteht; das zweite farb- und geruchlos ist, bei 138 siedet und die Hälfte des angewandten Öls beträgt; das dritte farblos, von aromatischem Geruch ist und bei 187 siedet; und das vierte endlich, rectifizirt, farblos erscheint, ein specifisch. Gewicht von 0,849 besitzt, bei 245 ins Kochen geräth und aus 87,78 Kohlenstoff und 13,00 Wasserstoff besteht.

Das Steinöl von Rangoon ist dunkelbraun mit einem Stich ins Grünliche. Bei gewöhnlicher Temperatur besitzt es Butterconsistenz, bei + 40 C. wird es vollkommen flüssig, hat ein spec. Gew. von 0,880 und einen nicht unangenehmen, gleichsam nach Blumen und Rauch zugleich gemischten Geruch. Gregory schied daraus durch theilweise Destillation, wie schon erwähnt wurde, Paraffin und Eupion. Ersteres unterschied sich von dem nach Reichenbachs Angabe aus dem Holztheer dargestellten durch das spec. Gew. (0,915) und seinen Schmelzpunkt, kam aber in allen seinen übrigen Eigenschaften mit demselben überein, so daß wahrscheinlich das Petrol-Paraffin reiner ist, als das Theer-Paraffin, welches letztere vielleicht noch Eupion enthält. Außer diesen beiden erwähnten Stoffen enthält dieses Steinöl auch noch andere Produkte der trocknen Destillation; indeß scheint weder Kreosot, noch Picamar und Pittakall vorhanden zu seyn.

Das Erdöl von Tegernsee hat nach Kobell (Journ. f. pr. Ch. VIII. S. 305) bei 16½ R. ein spec. Gew. = 0,835, ist bei niederer Temperatur dickflüssig und stockend, bei 16° R. dünnflüssig, bei durchfallendem Lichte bräunlich, bei auffallendem dunkel olivengrün, riecht ziemlich stark, durchdringend, balsamisch, schmeckt wenig, läßt sich nur schwer durch einen Span entzünden und brennt dann mit rußender Flamme. Außer dem Paraffin findet sich in demselben als Hauptmasse Bergnaphtha, dann ein flüchtiges, bei — 25 R. Stearopten ausscheidendes Öl, welches durch Schwefelsäure und Salpetersäure in Quellsatzsäure übergeführt wird, und ein harzartiger Stoff. Daß das Paraffin nicht aus dem verkohlten Rückstande des Erdöls herrühre, ist schon dadurch bewiesen, daß es sich schon im zweiten Destillate findet. Übrigens kann man selbst durch unmittelbare Behandlung des Erdöls Paraffin ausziehen.

Durchs Alter wird das Steinöl beim Einwirken der Luft dunkelfarbiger, dickflüssiger, stinkender und es scheint, daß auf diese Weise daraus das gewöhnlich in der Nachbarschaft des Steinöls, auch anderwärts sich findende, schwarzbraune, fast undurchsichtige Bergtheer entsteht. Ein bei

Digitized by Google

Freyenwalde im düstern Loche hervorschwitzendes, schwarzbraunes Öl, welches in mehreren deutschen Apotheken als Erdöl (Oleum terrae) officinell ist, gehört ebenfalls hieher.

Zum Arzneigebrauch muß das Petroleum mit dem Achtfachen an Brunnenwasser gemischt aus einer gläsernen Retorte destillirt werden, so daß der dritte Theil des Oels zurückbleibt. Es ist dann farblos oder nur wenig gelblich gefärbt. Das Petroleum dient, da es keinen Sauerstoff enthält, zum Aufbewahren der Alkalimetalle.

Die Steinkohlen geben, wenn sie in eignen Oefen erhitzt werden (in dem sogenannten Verkoakungsproceß s. S. 485) ein theerartiges, brenzliches Oel, welches bei der Destillation ein gelbes, flüchtiges Oel abscheidet, das, mehrmals rektificirt, im Ansehen blaß gefärbtem Olivenöl gleich kommt, einen stechend erdharzigen, gewürzhaften Geruch und Geschmack besitzt, sehr entzündlich ist und mit Verbreitung eines sehr starken Geruchs verbrennt. Dieses Steinkohlenöl ist dem Steinöl sehr ähnlich, da es ebenfalls zum Theil aus dem Oel der vorweltlichen Pinusarten besteht, das sich, wie schon oben erwähnt wurde, durch Destillation mit Wasser aus den Steinkohlen abscheiden läßt, unterscheidet sich aber dadurch von dem Steinöl, daß es auch solche Produkte enthält, die bei der trocknen Destillation organischer Körper gebildet werden. In der neuesten Zeit kommt viel ätherisches Steinkohlenöl im Handel vor, das als Steinöl verkauft wird. Es ist durch vorsichtige Rectification erhalten, von beinahe weißer Farbe, dünnflüssig, sehr flüchtig und von 0,77 spec. Gewicht. Den höchst unangenehmen, durchdringenden, eigenthümlich empyreumatischen Geruch verliert es selbst durch mehrmalige Rectification mit Wasser nicht ganz, obwohl es dadurch ganz wasserhell dargestellt werden kann. Es wird durch rauchende mit Schwefels. vermischte Salpeters. nicht entflammt, durch Schwefelsäure aber geröthet und durch Chlor in Naphthalin verwandelt. Es dient zur Bereitung der Kautschucklösung.

Oleum Asphalti, Asphaltöl. Bei der trocknen Destillation des Asphalts (am besten mit Zusatz von Sand) wird ein brenzliches Öl erhalten, welches einen sehr widrigen Geruch und eine braunschwarze Farbe besitzt. Dasselbe erstarrt in der Kälte zum Theil und ist in Alkohol nur unvollständig löslich. Aus 16 Unzen Asphalt werden beinahe 12 Unzen Öl erhalten. Das durch wiederholte fractionsweise Destillation rectifizirte Asphaltöl, Oleum Asphalti rectificatum, ist fast wasserhell, dünnflüssig, von durchdringend widerlichem Geruch und widerlich scharfem, brenzlichem Geschmack. Wird es mit Vitriolöl, Ätzkali und Wasser bei Luftzutritt behandelt und dann rectifizirt, so erhält man es ganz geruch- und geschmacklos, in welchem Zustande es mit der Bergnaphtha identisch ist.

Oleum Cerae, Wachsöl. Wird reines, geschabtes Bienenwachs für sich in einer gläsernen Retorte mit lose angepaßter Vorlage bis zum gelinden Sieden erhitzt, so geht zuerst, und zum Theil schon vor dem Sieden eine geringe Menge einer farblosen, wässerigen Flüssigkeit über, worauf ein fettes, dickflüssiges, schon zum Theil im Halse der Retorte erstarrendes,

Digitized by Google

weißes Destillat, die sogenannte **Wachsbutter**, und endlich, von wenig Dämpfen begleitet, ein dünnflüssiges, öliges, gelblich gefärbtes und brenzlich riechendes Destillat folgt, welches in der Kälte zu einem, aus einem dünnflüssigen Öl und aus dünnen Blättchen bestehenden, Coagulum erstarrt. Das Wasser riecht nach Essigsäure und reagirt mit Bleizucker nicht auf Fettsäuren. Zur Darstellung des **Wachsöls** wird nach der Pr. Pharmac. geschabtes, gelbes Wachs mit gleichviel gepulvertem Ätzkalk vermengt aus einer gläsernen Retorte bei höherer Temperatur destillirt und das übergezogene, butterartige Destillat über die Hälfte der vorherigen Menge Ätzkalkerde rectifizirt. Bei dieser Rectification, die man bei raschem Feuer betreibt, wird die Wachsbutter ebenfalls größtentheils in Öl umgeändert; und dieses erscheint dünnflüssig, gelb gefärbt, ist aber in diesem Zustande noch nicht rein, sondern enthält noch Margarinsäure, Paraffin u. s. w. nebst brenzlichem Öl. Ganz rein wird das Wachsöl erhalten, wenn man nach **Ettling** (Annal. d. Pharm. **1832.** S. **648**) eine Portion von **4** Unzen mit dem **4**fachen Vol. Wasser in einer Retorte zur Hälfte abdestillirt, das Öl mit trocknem Ätzkali in gelinder Wärme stehen läßt (welches eine braune Substanz aufnimmt), das heller gewordene Öl mit geschmolzenem Chlorcalcium **24** Stunden kalt in Berührung stellt und dann für sich allein aus einer trocknen, gläsernen Retorte bei gelinder Hitze rectifizirt. Es ist jetzt vollkommen durchsichtig, schwach gelblich, von anfangs mildem, dann brennendem, lange auf der Zunge haftendem Geschmack und gewürzhaftem, durchaus nicht brenzlichem, dem des Ol. Pini entfernt ähnlichem Geruch. Sein spec. Gew. ist **0,7502** bei **9°** R.. Es hinterläßt auf Papier nach dem Verdunsten keinen Fettflecken. Bei **137°** C. kommt es ins Sieden, färbt sich mit kaltem, rectifizirtem Vitriolöl augenblicklich karminroth, welche Farbe mit der Zeit an Intensität zunimmt, während auch die Consistenz des Gemisches fast Syrupsdicke erlangt. Durch anhaltend hindurchgeleitetes, salzsaures Gas färbt es sich dunkelroth, unter Abscheidung dunkelrother, nach einiger Zeit anscheinend krystallinisch werdender Tropfen am Boden und den Wänden des Glasrohrs. Es besteht nach Procenten aus **85,45** Kohlenstoff, **14,31** Wasserstoff und **0,23** Sauerstoff. Das **officinelle** Wachsöl ist frisch fast wasserhell, dünnflüssig, von durchdringend brenzlich-ätherischem (dem Bernsteinöl entfernt ähnlichen) Geruch und Geschmack; es färbt sich mit der Zeit, jedoch langsam und verdickt sich. — **Die Wachsbutter** besteht der Hauptmasse nach aus **Paraffin** und Margarinsäure, enthält aber außerdem noch etwas anhängendes Wachsöl, eine nicht rein abzuscheidende, braune, bittere Substanz und eine flüchtige, fette, nicht näher bestimmte Säure. Bei Behandlung der Wachsbutter mit Ätzkali und Wasser zerfällt sie in die **2** Bestandtheile, von denen die Margarinsäure mit dem Kali eine Seife bildet, das **Paraffin** aber abgeschieden wird. **Glycerin** scheidet sich bei Verseifung der Wachsbutter nicht ab.

Oleum betulinum, Ol. Moscoviticum, Ol. Rusci, Birkenöl, Dagged, schwarzer Degen. Dieses brenzliche Öl wird durch

Digitized by Google

trockne Destillation oder eine Art Theerschwelen aus der Birkenrinde erhalten, indem man einen Topf damit anfüllt, mit einem durchlöcherten Boden bedeckt und auf einen andern leeren, in die Erde gegrabenen stürzt, die Fugen verklebt und um den obern Topf Feuer macht. Das Öl sammelt sich in dem untern Topf und ist schwarzbraun, dickflüssig, von durchdringendem, eigenthümlich brenzlichem, lange haftendem Geruch, trocknet zu Birkentheer ein und wird in Rußland seit langen Zeiten als ein sehr gebräuchliches Volksmittel sowohl innerlich als äußerlich angewandt. Von diesem empyreumatischen Öle rührt der eigenthümliche Geruch des russischen Juchtenleders her.

Oleum Ligni, Holzöl. Bei der trocknen Destillation des Holzes, so wie beim Verkohlen desselben wird das brenzliche Holzöl, der Holztheer, nebst Holzessig erhalten und ersteres pflegt auf der wässerigen Flüssigkeit zu schwimmen (s. Acid. acet. pyr. oleos. S. 16). Bei Darstellung des Holztheers im Großen bedient man sich eines eignen Ofens, der in der Mitte mit einer Rinne versehen ist, wodurch der Theer zur Seite ablaufen kann. Der Ofen wird mit dem zerstückten Holz angefüllt, die Öffnungen vermauert und durch die Schürlöcher das Feuer angemacht, worauf die trockne Destillation vor sich geht und in der Vorlage folgende Produkte erscheinen. Erstlich eine säuerliche, gelb gefärbte Flüssigkeit (Holzessig); hernach der dicke, schwarzbraune Theer, auf welchem oft ein reineres, gelbes Harz schwimmt, das man mit einer Kelle abschöpft, und endlich folgt ganz dicker Theer. Der Theer wird, nachdem er heller oder dunkler, dicker oder dünner ist, als Wagentheer, Radtheer oder Schifftheer verkauft. In dem Ofen bleibt Kohle zurück, der noch harzige Theile ankleben, und die man zum Kienrußbrennen verwendet. Der Theer hat einen widerlichen, brenzlichen Geruch, schmeckt widerlich scharf, reagirt sauer und enthält die schon oben erwähnten Produkte, die sich bei der trocknen Destillation der organischen Stoffe erzeugen. Er wird in der Arzneikunst zur Darstellung des Theerwassers, welches man durch Übergießen desselben mit Wasser, Umrühren und Ablagern erhält, benutzt. Der Holztheer löst sich in Alkohol, Essigs. und Ätzlauge in ziemlicher Menge auf, hingegen in fetten und ätherischen Oelen zeigt er sich minder löslich. Die beträchtliche Menge freier Essigsäure, die ihm anhängt, läßt sich leicht durch öfteres Waschen mit Wasser entfernen. Der rohe Holzessig enthält viel brenzliches Holzöl aufgelöst, welches sich daraus abscheidet, wenn man ihn bis auf 75° erwärmt und mit an der Luft zerfallenem Glaubersalz so lange versetzt, als sich solches darin auflöst. Unterwirft man das ausgewaschene, rohe Holzöl einer Destillation mit Wasser, so geht mit den Wasserdämpfen ein gelbes, sich schnell an der Luft bräunendes, flüchtiges Oel über, das scharf brenzlich riecht, sich leicht in Alkohol löst und ein vorzügliches Lösungsmittel für Wachs, Harz, Fett ꝛc. abgibt. Es führt den Namen rectifizirtes brenzliches Holzöl und ist, wie später gezeigt werden wird, ein Gemenge aus mehreren eigenthümlichen Stoffen. Wird das Holzöl aus einer Holzart destillirt, welche ätherisches Oel schon gebildet enthält, so wird dieses mit dem

Digitized by Google

brenzlichen Holzöl zugleich übergehen und demselben beigemischt bleiben. Ein solches, aus brenzlichem Holzöl und ätherischem Terpentinöl bestehendes Öl, ist das aus dem vom Holztheer abgeschöpften Harz gewonnene Kienöl, welches sich seines Gehalts an Holzöl wegen an der Luft gelblich färbt. Enthalten die Holzarten Harz, so geben sie eine weit größere Menge des rohen brenzlichen Oels als das von Harz freie Holz; es ist auch weit dünner und besitzt eine weit größere Löslichkeit in Alkohol als das von dem reinen Holz erhaltene, dem es übrigens aber gleich kommt.

Oleum Ligni Guajaci, Franzosenholzöl. Das aus dem Franzosenholz destillirte brenzliche Öl wird als äußerliches Heilmittel in den Apotheken vorräthig gehalten. Destillirt man Guajakharz, rectifizirt den flüssigern Theil des Destillats über ¼ Kalihydrat und destillirt das so erhaltene Öl mit Schwefelsäure, so gehen zwei Öle von verschiedener Flüchtigkeit über. Das flüchtigere, rettigartig riechend und an der Luft schnell braun und dicklich werdend, unter Absatz eines gelbbraunen Harzes, ist leichter als Wasser, in diesem nur wenig, dagegen in Alkohol, Äther und Ölen leicht auflöslich und wird durch rauchende Salpetersäure in ein moschusartig riechendes Ätheröl, ein in Ätzlauge lösliches Harz, in Gelbsäure und eine stickstoffhaltige Substanz verwandelt. In Vitriolöl löst es sich mit brauner Farbe auf; verdünnte Säuren und Alkalien äußern aber darauf keine Einwirkung. — Das schwerere Öl unterscheidet sich von dem vorigen nur darin, daß es einen weniger starken Geruch besitzt, Lakmus schwach röthet und die Zersetzungen langsamer als jenes erleidet.

Oleum Philosophorum, s. Lateritium. Philosophisches Oel, Ziegelöl. Unter diesem Namen wird das aus den fetten Ölen gewonnene, brenzliche Oel in den Apotheken aufgeführt. Da die fetten Oele jedoch nur schwierig eine Zersetzung erfahren, so erleichtert man diese dadurch, daß man heiß gemachte Ziegelsteine mit Oel tränkt und der Destillation aus einer Retorte im freien Feuer unterwirft. Man verfährt am besten so, daß man aus getrocknetem gesiebtem Lehm oder Thon und Rüb- oder Baumöl einen Teig macht, Kugeln daraus formt, und diese aus einer eisernen Retorte bei bis zum Glühen derselben verstärktem Feuer destillirt. In der Vorlage findet sich nach beendigter Destillation neben einem zugleich mit übergegangenen säuerlichen Wasser das brenzliche Oel, welches man von jenem scheidet und aufbewahrt. Die Farbe dieses Oels ist hell oder dunkelbraun, seine Consistenz etwas dickflüssig, sein Geruch jedoch weniger unangenehm als der von andern brenzlichen Oelen. Es besitzt saure Reaction und stellt ein Gemenge dar von Paraffin, Eupion, Kreosot, viel Öl- und Talgs. und brenzlichem Öl. Durch wiederholte Destillation wird es heller von Farbe, nimmt einen weniger unangenehmen, mehr durchdringenden, stechenden Geruch an, enthält viel Kreosot und wirkt auf den thierischen Organismus als ein Gift. — Das Seifenöl (Oleum saponis), welches man aus einem Theil venetianischer Seife und 2 Theilen Sand auf gleiche Weise destillirt und dann über etwas Asche rectifizirt, kommt mit dem Ziegelöl fast ganz überein.

Digitized by Google

Oleum Resinae elastic., Kautschucköl. Dieses Öl, welches schon Fourcroy erwähnte, wird jetzt von Dumas und Chevallier im Großen dargestellt und von England aus in den Handel gebracht. Man unterwirft zur Gewinnung desselben zerschnittenes Kautschuck in einer Retorte der Destillation so lange, bis selbst beim Glühen der Retorte nichts mehr übergeht. Trommsdorff (s. B. Rep. n. R. 3. B. S. 145) nimmt diese Destillation, da sich seiner Angabe zufolge keine Gasarten dabei entwickeln sollen, in einer mit einer anlutirten Vorlage versehenen Retorte vor. Als Himly (Ph. Centr. B. 1835. S. 864) vorher durch Wasser gereinigtes und dann wieder getrocknetes Kautschuck bei nach und nach verstärktem Feuer destillirte, kam solches zuerst in einen breiartigen Fluß, wobei sich neben andern Produkten nur wenig Öl entwickelte, wurde dann aber bei gesteigerter Hitze äußerst flüssig und entwickelte nun Dämpfe in so großer Menge und Gewalt, daß das Feuer schnell aus dem Ofen entfernt werden mußte. Es scheint daher, daß anfangs nur die dem Kautschuck beigemengten Substanzen zersetzt worden seyen, dann aber erst die Reihe ans Harz selbst komme. Die Destillation der einmal flüssig gewordenen Masse erfordert jetzt nur wenig Hitze mehr, das Öl, anfangs hell übergehend, wird allmählig dunkler und erscheint zuletzt ganz dunkelbraun und dickflüssig, so daß es zuletzt, wenn der Retortenboden weißglühend geworden ist, nicht mehr von selbst aus dem Retortenhals abfließt, sondern der Nachhülfe einer Lampe bedarf. In der Retorte bleibt eine schwammige, glänzende Kohle zurück. Bei dieser Destillation fand aber, im Widerspruch mit Trommsdorffs Angabe, fortwährend Gasentwicklung statt, weshalb eine Gasleitungsröhre angebracht werden mußte. Das mit diesem gleichzeitig übergehende Wasser ist den dem Kautschuck beigemengten fremdartigen Substanzen zuzuschreiben; Trommsdorff bemerkte nur einmal bei der Destillation des Kautschucks eine wässerige Flüssigkeit.

Das Kautschuckol ist von durchdringendem, unangenehmem Geruch, anfangs unbedeutendem, später saurem Geschmack, mit sehr glänzender, stark rußender Flamme brennend und so leicht entzündbar, daß man an Orte, wo sich Dämpfe desselben befinden, durchaus nicht mit dem Lichte gehen darf. Es ist in Alkohol, Äther, Essignaphtha und den ätherischen Ölen auflöslich. Aus diesem rohen Öl wird durch Rectification ein weißes Öl gewonnen, von welcher Farbe auch das in England dargestellte Öl erscheint. Zu dieser Rectification bedient man sich nach Trommsdorff am besten eines Kolbens mit Helm und destillirt aus dem Sandbad; man muß aber das Oel nicht zum Sieden kommen lassen, sondern nur so weit erhitzen, daß dichte, weiße, schwere Dämpfe aufsteigen, die sich zu einem weißen Oel in der Vorlage verdichten. Sobald sich die weißen Dämpfe vermindern, muß man die Vorlage wechseln; es geht dann ein sehr klares, weingelbes Oel über von 0,80—84 sp. Gewicht, dem ein dunkelgelbes Oel folgt. Man erhält aber auf diese Art aus dem Kautschuck nur 16—20 PC. von dem weißen, leichten Oel von 0,68 sp. Gewicht. Wird dasselbe in verschlossenen Gefäßen aufbe-

Digitized by Google

wahrt, so erscheint es nach einigen Wochen wieder gelblich, und nach ein paar Monaten gelb, und endlich rothgelb. Enthalten die Gläser, worin sich das Oel befindet, Luft, und sind sie zugleich dem Einfluß des Lichts ausgesetzt, so erfolgt diese Veränderung noch früher. Himly schied aus dem Kautschucköl durch wiederholte Destillationen bei verschiedenen Temperaturgraden zuletzt ein Oel aus, das nur ein spec. Gew. von 0,654 besaß, welche Leichtflüssigkeit noch die des Eupions übertrifft. Dieses Oel war völlig durchsichtig, von starkem, aber nicht unangenehmem Geruch, aber so flüchtig, daß ein Tropfen desselben auf Papier in 3 Secunden verschwand, und das Thermometer, wenn seine in Baumwolle gewickelte Kugel damit befeuchtet wurde, von + 23 auf — 10 herabging. Es ist mit demjenigen Oel übereinstimmend, welches aus England unter dem Namen ätherisches Kautschucköl, Caoutschoucin, gebracht wird. Das rohe Kautschucköl ist daher ein Gemenge verschiedener Oele, die alle im gereinigten Zustande farblos sind. Durch Schütteln mit Ätzlauge, nachherige Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure und Destillation läßt sich aus dem Kautschucköl auch etwas Kreosot abscheiden.

Oleum Succini, Bernsteinöl. Bei Bereitung der Bernsteinsäure wird dieses Oel als Nebenprodukt gewonnen. In seinem rohen Zustande enthält es noch Säure und ein kohliges Harz und besitzt einen starken, unangenehmen Geruch. Mit Äther geschüttelt, tritt es an denselben ein dunkelgelbes, balsamartiges Oel ab. Zum Arzneigebrauch ist es mit der achtfachen Menge Wasser zu vermischen und aus einer Retorte ⅔ davon abzudestilliren. Man kann auch das rohe Bernsteinöl über den dritten oder vierten Theil gesiebte Holzasche oder gebrannten zerfallenen Kalk, entweder für sich, oder mit zugesetztem Wasser abziehen und das zuerst übergehende weiße Oel für sich sammeln, welchem dann ein gelbes und zuletzt rothes Oel folgen wird. Das rectifizirte Bernsteinöl hebt man am besten in mehrere kleine Gläser vertheilt zum Gebrauch auf. Gewöhnlich ist es von gelber Farbe, zuweilen auch gelblichgrün, erscheint aber in dünnen Schichten fast farblos; sein Geruch ist eigenthümlich, sein Geschmack durchdringend scharf, sein spec. Gewicht 0,80. Es löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol von 80 bis 90 PC., aber vollkommen und schon in der Kälte in absolutem Alkohol. In zwei Theilen Äther von 0,750 ist es völlig löslich, mit mehr Öl entsteht eine milchige Flüssigkeit, aus der sich der Ölüberschuß ausscheidet. Mit 10 Theilen Ätzlauge gibt es eine trübe Auflösung, aus der sich das Öl nach wenigen Minuten ausscheidet; ebenso scheidet sich aus dem mit 2 Theilen Ätzammoniak entstehenden Liniment das Oel nach kurzer Zeit wieder ab. Mit zwei Theilen Vitriolöl verbindet es sich zu einer dunkelbraunen Mischung, aus der sich nach einigen Tagen eine Schicht wasserklaren, farblosen Oels ausscheidet. Das rectifizirte Bernsteinöl reagirt sauer und verwandelt sich unter einer mit Sauerstoffgas gefüllten Glocke, Sauerstoff absorbirend, in eine harzige, dem Bernstein analoge Masse. Statt des Oleum Succini kommt jetzt häufig das bei der Rectification des Steinöls erhaltene Oel im Handel vor, welches

Digitized by Google

ebenfalls in seinen Eigenschaften dem Bernsteinöl gleich kommt. Nach Anthon (Buch. Repert. IV. S. 75) löst sich das ächte Oel in 30 Th. Alkohol von 0,855 unter Umschütteln und Erwärmen in der Hand völlig auf, die Lösung wird bei 5—8° trübe und scheidet Oel aus, welches sich bei Erwärmung in der Hand wieder vollständig löst. Das unächte Oel bedarf selbst in der Wärme über 100 Theile desselben Alkohols zur Lösung und scheidet sich beim Erkalten zum Theil wieder aus. Ächtes Bernsteinöl löst sich in 2 Theilen Alkohol von 0,800 vollständig auf, das falsche bedarf aber 20 Theile zur völligen Auflösung. Wird das Bernsteinöl mit ¼ Theil Salpetersäure von 0,360 vermischt, so entsteht eine dunkelrothe, ziemlich klare Mischung, aus der sich bald ein Theil der Salpetersäure klar und lichtgelb am Boden abscheidet. Die dunkelkirschrothe Farbe geht nach einer Stunde ins Braune über. Das rectifizirte Steinöl gibt unter denselben Umständen eine trübe, nur wenig dunklere Mischung, aus der sich ebenfalls bald Salpetersäure klar und gelb unten ausscheidet.

Aus dem Bernsteinöl wird auch der sogenannte künstliche Moschus (Moschus artificialis) bereitet. Man nimmt nehmlich 1 Th. Bernsteinöl und gießt nach und nach 3—4 Theile rauchende Salpetersäure, unter Umrühren mit einem Glasstab hinzu. Es entbindet sich hiebei Salpetergas und eine gelbliche, harzähnliche Substanz scheidet sich aus, welche, mit Wasser gut ausgewaschen, einigermaßen einen dem des Moschus ähnlichen Geruch besitzt und jenes Präparat darstellt. Wird dieses Harz in Alkohol aufgelöst, so erhält man die balsamische Bernsteintinktur (Tinctura balsamica).

Oleum Tartari empyreumaticum, brenzliches Weinsteinöl. Bei Darstellung der brenzlichen Weinsteinsäure erzeugt sich zugleich ein brenzliches Öl, das von der wässerigen Flüssigkeit getrennt unter obigem Namen in den Apotheken aufbewahrt wird. Es ist dunkelbraun, dickflüssig, eigenthümlich widrig riechend und scharf schmeckend; reagirt sauer und enthält mehrere von jenen eigenthümlichen Produkten, die bei der trocknen Destillation organischer Stoffe erzeugt werden.

Andere bis jetzt untersuchte Brenzöle von vegetabilischen Stoffen sind: das Colophonöl, von dem zwei Arten, nehmlich ein flüchtigeres und ein fixeres Öl unterschieden werden; das Fett-Brenzöl, bei Destillation der fetten Öle und Fette sich erzeugend (s. oben bei den fetten Ölen). Das brenzliche Öl des Schweinefetts (s. Adeps suill.), welches in Begleitung einer eigenthümlichen, giftigen Flüssigkeit auftritt. Das Brenzöl des Ölgases, welches beim Hindurchleiten des fetten Öls und anderer Fette durch glühende eiserne Röhren entsteht, wenn die dabei erhaltenen Gasarten stark comprimirt werden. Die sich dabei abscheidende Flüssigkeit, welche wasserhell erscheint und mit lebhafter Flamme verbrennt, ist ein Gemisch aus einem unter 0 siedendem Öle, einem bei 85 siedendem Oele und einer bei derselben Temperatur siedenden campherartigen Substanz. Das bei der Destillation des Ricinusöls erhaltene Ricinusbrenzöl (s. Oleum Ricini) ist

Digitized by Google

wasserhell, ungefärbt, eigenthümlich riechend, anfangs ätherartig, dann aber scharf schmeckend und in Alkohol und Äther leicht löslich.

Oleum animale foetidum. Oleum Cornu Cervi, Thieröl, Knochenöl, Hirschhornöl, Thierbrandöl, Thiertheer. Das brenzliche Thieröl wird durch trockne Destillation thierischer oder stickstoffhaltiger Körper z. B. der Knochen, Klauen, Horn, Blut u. s. w. erhalten. In den Apotheken gewinnt man es als Nebenprodukt bei Bereitung des Hirschhornsalzes und Hirschhorngeistes und reinigt es von den anhängenden Salztheilen durch Auswaschen mit warmem Wasser. Das im Anfange der Destillation übergehende Oel ist dünnflüssig, gelblich und nicht so übelriechend, als das später erscheinende, welches bei fortgesetzter Destillation immer dicker und brauner, zuletzt ganz schwarz und pechartig wird. Das auf diese Weise erhaltene Brenzthieröl ist schwerer als Wasser, schwarzbraun, dickflüssig, theerartig, von höchst stinkendem Geruch und widerlich scharfem, brenzlich alkalischem Geschmack. Es enthält außer den auch in dem brandigen Pflanzenöle enthaltenen Produkten, welche die trockne Destillation organischer Körper erzeugt, Cholesterin, Ammoniak, kohlensaures, essigsaures und Cyan-Ammoniak und wahrscheinlich eine besondere Phosphorverbindung, von welcher der höchst unangenehme, vom Pflanzenbrenzöl verschiedene Geruch herrührt. Durch wiederholte Rectification läßt sich das brandige, thierische Oel dünner und heller machen, und erhält dann den Namen **Oleum animale aethereum, ätherisches Thieröl.** Von **Dippel**, dem Entdecker desselben, führt es auch den Namen **Oleum animale Dippelii.** Es wird in den Apothen auf folgende Weise dargestellt: Man schüttet in einen niedern gläsernen Kolben eine Quantität des aus Hirschhorn oder von Fett möglichst gereinigter Knochen von Säugethieren selbst bereitetes **Oleum** animale foetidum (mit dem käuflichen Hirschhornöl ist gewöhnlich schon eine Destillation vorgenommen worden) mit der Vorsicht, daß der obere Theil des Kolbens nicht mit Oel verunreinigt werde, küttet einen reinen Helm mit feuchter Blase luftdicht auf den Kolben und bringt an den Schnabel des Helms ein Aufnahmgefäß (leichtes Medicinglas), welches ebenfalls mit feuchter Blase luftdicht angefügt wird. Zur Destillation ist eine Wärme, die 60 Grad nur wenig übersteigen darf, hinreichend, und man thut daher besser den Kolben mit gesiebter Asche, als mit Sand zu umschütten. Man setzt die Destillation so lange fort, als bei dem angezeigten Wärmegrad ein dünnes, nur wenig gelblich gefärbtes Oel in Begleitung einer geringen Menge wässeriger Flüssigkeit übergeht. Dieses erhaltene Oel wird nun mit der oben bemerkten Vorsicht, nebst der vierfachen Menge Wasser, in einen neuen Kolben gegossen und nach dessen Verbindung mit einem passenden Helm und Vorlage bei dem vorigen Wärmegrad überdestillirt, so lange es völlig klar wie Wasser erscheint. Man kann auch das bei der ersten Destillation aus dem rohen Hirschhornöl erhaltene, flüchtige Oel mit einer hinlänglichen Menge präparirter Pflanzen- oder Thierkohle zu einem Brei anrühren, Kugeln daraus for-

Digitized by Google

men, diese in eine Retorte bringen, ohne den Hals derselben zu beschmutzen und bei gelinder Hitze das Oel überdestilliren, so lange es dünnflüssig und farblos übertröpfelt. (Um das ätherische Thieröl möglichst rein zu erhalten, ist es nach Unverdorben nothwendig, es erst aus einer geräumigen, kupfernen Blase mit 6 Th. Wasser und ¼ Ätzkali, und nachher noch einmal mit Schwefelsäure und Wasser zu destilliren.) Nach Böhm (B. R. 1. S. 260) soll sich das Oleum animal. aeth. am vortheilhaftesten durch Rectification des rectifizirten Hirschhornöls, ohne daß Zusatz von Wasser oder Kohle nöthig wäre, über der Alkohollampe bereiten lassen. Das beste wasserhelle Präparat geht in der Mitte der Destillation über. Das ätherische Thieröl muß sogleich in kleine gläserne Fläschchen gegossen werden, die mit einem gläsernen Stöpsel genau zu verschließen, umgekehrt unter Alaun-Wasser einzusenken und an einem dunklen Ort aufzubewahren sind. Damit zuletzt nichts von der schwach ammoniakalischen, wässerigen Feuchtigkeit mit in die Gläser komme, muß man diese aus der Mündung der umgekehrten Vorlage einigemal ablaufen lassen, auch nöthigenfalls mit der letzten Portion dasselbe in einem der kleinen Gläser vornehmen. Die mit ätherischem Thieröl gefüllten Gläschen in trocknem Sand oder in Kohlenpulver in einer bedeckten Büchse aufzuheben, ist nicht zu empfehlen, da es sich darin bei weitem so lange nicht unverändert hält, als bei der vorerwähnten Aufbewahrungsweise. — Das ätherische Thieröl ist wasserklar, sehr dünnflüssig, von 0,75 spec. Gewicht, riecht äußerst durchdringend widrig, etwas aromatisch und hat einen balsamisch scharfen, hintennach kühlend bittern Geschmack. Es zeigt alkalische Reaction, ist sehr flüchtig, leicht entzündlich, wird wegen seines noch reichlichen Gehalts an leicht oxydablem Brenzöl unter allen brenzlichen Ölen unter Luftzutritt am schnellsten gelb, dann braun, endlich schwarzbraun, dickflüssig und, dem Ansehen nach, dem rohen Thieröl wieder ganz ähnlich. Das durch Einfluß der Luft dunkelfarbig gewordene, ätherische Thieröl läßt sich, durch behutsames Abziehen mit doppelter Menge Wasser, zum Theil wieder in der vorigen, farbenlosen Beschaffenheit darstellen; so wie nach Charles Gowers Angabe auch durchs Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure. In Wasser ist es etwas löslich, diesem Geruch und Geschmack ertheilend; mit Alkohol und Äther mischt es sich in jedem Verhältniß, läßt sich auch mit fetten und ätherischen Oelen vermischen. Mit Vitriolöl bildet es, unter Erhitzung und Aufwallung eine trübe, wanzenartig riechende, nur wenig Harz absetzende Mischung; mit Salpetersäure bei tropfenweiser Zumischung ein braunes Harz, bei schneller Zumischung der rauchenden Säure entzündet sich das Oel. Salzsäure äußert auf das ätherische Thieröl nur geringe Einwirkung, es entwickeln sich weiße Dämpfe und eine dem Gummigutt an Farbe ähnliche, elastische Masse wird gebildet. Mit Alkalien bildet es zum Theil seifenartige Verbindungen. Mit Terpentinöl vermischt, röthet es sich an der Luft. Wird 1 Theil Hirschhornöl mit 2 Theilen Terpentinöl vermischt und von dem Gemische nach 4—6 Tagen ¼ abgezogen, so erhält man eine farblose, zuweilen rothe, widerlich riechende und schmeckende Verbindung von

Digitized by Google

Thieröl mit Terpentinöl, welche Chabertsöl genannt und gegen den Bandwurm gebraucht wird. Nach Bunger läßt sich dieses Mittel auch durch bloßes Zusammenmischen von 1 Theil ätherischem Thieröl mit 3 Th. Terpentinöl bereiten. Dieses Mittel ist fast weiß und riecht nicht so eckelhaft als das vorige. Das nach der Angabe des Entdeckers bereitete, ätherische Thieröl ist von demjenigen, welches nach den jetzigen Vorschriften dargestellt wird, wesentlich verschieden. Letzteres besteht vorzüglich aus Eupion, Kapnomor, Picamar, Kreosot, Cyanammonium und einer leicht oxydablen Substanz, während die andern in dem rohen Brenzöl enthaltenen Stoffe, nehmlich das Paraffin, Cholesterin ꝛc. mit der zum größten Theil oxydirten, verharzten oder vermoderten Substanz zurückbleiben und die Ammoniaksalze sich zum Theil mit Wasser ausscheiden. Das nach Dippel's Vorschrift erhaltene Oel besteht dagegen zum größten Theil aus Eupion, nebst etwas Picamar und Kapnomor, so wie aus Ammoniaksalzen. Es hat einen lieblichen Geruch und angenehmen Geschmack, während das nach den Pharmacop. erhaltene so äußerst widrig riecht und schmeckt. Dippel bereitete sein Öl aus dem Blute und destillirte das gefärbte Öl an und für sich, ohne allen Zusatz ab und wiederholte dieses Verfahren so oft, bis kein schwarzer Rückstand mehr blieb. Diese Arbeit wurde wohl 20—30mal vorgenommen, ehe dieses Ziel erreicht wurde. Hoffmann destillirte das ätherische Thieröl nur 12mal und erhielt ein lieblich riechendes Öl von durchdringendem Geschmack; Model schrieb vor, die ersten gelblichen Tropfen weg zu thun, das folgende, wasserhelle Destillat aufzufangen und abzubrechen, wenn das Oel wieder gelblich zu erscheinen anfange. Andere Vorschriften verlangen das rohe Oleum Corn. Cerv. erst mit Wasser zu schütteln, um den größten Theil der Ammoniaksalze zu entfernen und dann zu destilliren, oder es, wie Unverdorben angibt, mit Kali zu behandeln u. s. w. Klauer (Ann. d. Pharm. XIX. S. 135) destillirte ein vor einem Jahre dargestelltes, gelblich gefärbtes Ol. anim. aeth. aus einer Retorte so lange, als noch helle Tropfen übergingen. Die zuerst übergegangene Unze roch reiner und angenehmer, als das Ol. anim. aeth., schmeckte auch nicht mehr so beißend und mehr zimmtartig. Das später Übergegangene roch aber wieder schlechter und schmeckte brennender. Der Rückstand war schwarz, von unerträglichem Geruch und Geschmack. Bei den folgenden Rectificationen wurden immer ziemlich dieselben Erscheinungen beobachtet, nur nahm der Rückstand immer mehr ab, bis endlich bei der 14ten keiner mehr blieb. Das Destillat war nun wasserhell, von lieblichem Zimmtgeruch und feurig brennendem (zimmt- und pfefferähnlichem), hinterher süßlichem Geschmacke; spec. Gew. = 0,865. Beim Zusammenreiben mit Ätzkali in der Wärme entwickelte es Ammoniak. Das so erhaltene Ol. animal. Dippelii hat die oben angegebene Zusammensetzung, indem durch die öftere Destillation die schwerer destillirbaren Substanzen, Kreosot, Picamar, Kapnomor und das leicht oxydable Princip ganz oder zum großen Theil zurückbleiben. Von dem leicht oxydabeln Princip war jedoch in dem 14mal destillirten Öl noch etwas zurück, da es am Lichte

Digitized by Google

noch gelblich wurde. Auch dieses läßt sich entfernen, wenn man zuerst nur den 6ten Theil des in Arbeit genommenen Oels abdestillirt und für sich rectifizirt. Es ist dann von solcher Beschaffenheit, daß es selbst bei längerem Stehen im Sonnenlichte seine weiße Farbe beibehält. Nach den Versuchen von Buchner, die derselbe dem Verfasser mittheilte, blieb selbst bei einer 19maligen Rectification des gewöhnlichen Ol. Dipp. noch ein harziger Rückstand in der Retorte zurück, und selbst dieses Oel färbte sich am Lichte und an der Luft bald wieder röthlichbraun. Der Geruch war allerdings etwas verfeinert, entfernt zimmtähnlich, doch nicht so angenehm, als ihn Klauer schildert. Daß dieses so oft destillirte Oel noch aus einer Menge flüchtiger Produkte besteht, beweist schon sein sehr abwechselnder Siedpunkt, das verschiedene specifische Gewicht und der verschiedene Geruch der zu verschiedenen Zeiten aufgesammelten destillirten Produkte. Im Handel kommt jetzt ein Ol. anim. Dipp. vor, welches klar und farblos ist und sich sowohl am Lichte, wie an der Luft unverändert hält. Die Fabrikanten machen aus seiner Bereitung ein Geheimniß.

Über die brenzlichen Öle der narkotischen Kräuter hat Morries (s. Centr. B. 1833. S. 799) mehrere Versuche angestellt und zu zeigen gesucht, daß dieselben gewisse krystallisirbare Substanzen enthalten, die durch Waschen der Öle mit verdünnter Essigsäure, Neutralisation des essigsauren Waschwassers mit Kali, Destillation desselben, Neutralisation des Destillats mit Essigsäure und Verdampfung darzustellen sind. Wahrscheinlich ist in ihnen der Hauptsitz der giftigen Wirkung, die diese Öle zeigen, zu suchen, so wie auch die verschiedenen Farbenänderungen, welche das bei Bereitung der Öle mit übergehende Wasser auf Zusatz von Reagentien äußert, diesen Stoffen zuzuschreiben seyn dürfte. Übrigens müssen sie auch mehr oder weniger von denjenigen Substanzen enthalten, die sich nach Reichenbachs Untersuchungen (die unten folgen) bei der trocknen Destillation organischer Stoffe erzeugen. Die Darstellung dieser Oele geschieht nach Morries auf die Weise, daß man die pulverisirten, getrockneten Blätter in eine gläserne Retorte bringt, diese mit einer tubulirten Vorlage verbindet, an diese erste Vorlage mittelst einer Heberröhre eine zweite anfügt, in der sich Alkohol oder Äther befindet und nun die Retorte mittelst eines Sandbades, dessen Temperatur sich nöthigenfalls bis zur Rothglühhitze steigern läßt, erhitzt. Das erste Produkt der Destillation ist eine wässerige Flüssigkeit von hellgelber Farbe und giftigem Geruche. Bei steigender Hitze fängt das Oel an sich zu bilden, erst von gelber, allmählig dunkler werdender Farbe. Zu Ende des Processes entsteht eine beträchtliche Quantität kohlensaures Ammoniak, welches sich in einem kühlen Theil des Apparats ansammelt. Während der ganzen Destillation entwickelt sich ein dichter, ätzender Rauch, welcher aus Oeltropfen besteht und großentheils von dem in der Vorlage befindlichen Alkohol oder Äther verschluckt wird. Athmet man ihn, selbst in sehr verdünntem Zustande, ein, so entsteht Schwindel, Eckel, Kopfweh. In Bezug auf den Schmelzpunkt sind diese Oele eini-

Digitized by Google

gen Veränderungen unterworfen, was sich größtentheils nach dem bei ihrer Bereitung angewandten Wärmegrad zu richten scheint. Das brenzliche Oel von Digitalis purpurea ist bei 12,5 R. halb steif, schmilzt bei etwa 39 R. und erscheint in zurückgeworfenem Lichte dunkelbraun, in durchgehendem röthlich. Sein Geschmack ist stechend, beißend unangenehm, Speichelfluß erregend, sein Geruch Eckel erzeugend, dem einer lange gebrauchten Tabakspfeife ähnlich. Mit Wasser zusammengeschüttelt, ertheilt es diesem seinen eigenthümlichen Geschmack und Geruch und macht es trübe. In Alkohol und Äther löst es sich klar mit tiefbrauner Farbe auf, die Lösung gibt beim Verkühlen einen flockigen Niederschlag; verdunstet aber die Auflösung an der Luft, so bemerkt man darin Krystalle und diejenige Portion, welche der Auflösung die Farbe ertheilt, verdickt sich allmählig und nimmt Extractconsistenz an. In verdünnten Säuren ist es theilweise löslich, an diese eine röthlichbraune Farbe, Geruch und Geschmack abgebend. Salpeterſ. verwandelt es in eine, dem künstlichen Moschus einigermassen ähnliche, harzige Substanz. Mit Alkalien gibt es in der Wärme einen schmutzig weißen, an der Luft braun werdenden Niederschlag. Wenn man eine Auflösung des Oels in verdünnter Essigſ. mit Kali neutralisirt und destillirt, so geht eine angenehmend scharfe, undurchsichtige, weiße Flüssigkeit über, welche nach Neutralisation mit Essigsäure bei einer 48 R. nicht übersteigenden Temperatur verdunstet, kleine nadelförmige, sehr scharf schmeckende Krystalle gibt. Diese Krystalle bezeichnet Morries mit dem Namen Pyro-Digitalin, welche Substanz Eigenschaften besitzt, die zwischen denen eines flüchtigen Oels und der wirksamen vegetabilischen Grundstoffe die Mitte halten. Setzt man einer klaren Lösung dieser Krystalle ein Alkali zu, so wird sie trübe, und, nachdem sie eine Zeitlang gestanden hat, findet man einen Niederschlag am Glase hängen, der in Alkohol, Äther und Säuren auflöslich ist. Setzt man zu der destillirten Flüssigkeit Salzsäure, so verschwindet die Trübung sogleich und die Auflösung wird durchsichtig und roth. — Die mit dem Oel bei der Bereitung übergehende wässerige Flüssigkeit ist stark alkalinisch, und braust, weil sie viel kohlenſ. Ammoniak enthält, mit Säuren auf. Das Oel von Hyoscyam. niger ist dem vorigen ähnlich; das von Datura Stramoneum besitzt einen minder unangenehmen, mehr dem Theer gleichkommenden Geruch; die mit übergehende wässerige Flüssigkeit ist sauer. Das Oel von Nicotiana Tabacum ist minder steif, als das Oel von Digital., übrigens demselben gleich. Die bei Con. maculat. mit dem Oel übergehende Flüssigkeit, wird beim Neutralisiren mit Schwefelsäure erst grün, dann wieder braun, dann schmutzigroth. Setzt man zu Wasser, welches $^1/_{10}$ dieser Flüssigkeit enthält, Salzsäure, so entsteht eine deutlich rothe Färbung, obgleich die Auflösung farblos war. Das von Opium erhaltene Oel ist von dickerer Consistenz, als irgend eins der oben erwähnten und schmilzt bei keiner so niedrigen Temperatur, sondern erst bei 37° R. Die Flüssigkeit, welche mit übergeht, und das Wasser, womit man das Oel gewaschen hat, enthalten eine beträchtliche Menge meconsaures Ammoniak. Der Geruch dieses Oel ist

Digitized by Google

höchſt widerlich, gleicht aber dem der übrigen nicht. Zwiſchen dieſem Oel und dem von Lactuca sativa iſt wenig Unterſchied.

Fuſelöle.

Fuſelöle werden diejenigen Oele genannt, welchen der widrige Geruch und Geſchmack verſchiedener geiſtiger Getränke zuzuſchreiben iſt, ſo wie ſie auch noch in anderer Hinſicht die Eigenſchaften derſelben modifiziren. Den fetten Oelen nähern ſie ſich durch ihre Fähigkeit, mit den Alkalien ſeifenähnliche Verbindungen einzugehen, die jedoch durch Waſſer wieder zerſetzt werden, reihen ſich aber durch ihre Flüchtigkeit den ätheriſchen Oelen an. Die Fuſelöle reagiren im rohen Zuſtande ſauer, und ſind nach dem verſchiedenen Urſprung verſchieden.

1.) Fuſelöl des Getreidbranntweins. Es ſind von dieſem Oel zwei Arten bekannt, ein butterartiges und ein flüſſiges. Erſteres ſchon von Scheele beobachtet (Crells Ann. 1785. 1. 61), ſcheidet ſich aus mit Waſſer verdünntem Kornbranntwein in der Kälte als ein weißer, talgähnlicher Niederſchlag ab, und ſammelt ſich beim Luttern auf dem Flanell im Trichter der Vorlage (Gehlen im Schw. Journ. 1. B. S. 278). Körte erhielt es als eine graugrüne Subſtanz oben aufſchwimmend auf der beim Weinen des Lutters zu Anfange der Deſtillation übergehenden, milchtrüben Flüſſigkeit (ſ. Schweigg. Journ. 1. B. S. 273 und oben bei Alkohol S. 298). Gehlen reinigte dieſes rohe, noch mit mechaniſch beigemengten Unreinigkeiten, auch der Farbe nach mit Kupfer verunreinigte Oel, durch Auflöſen in heißem Alkohol, wo es aus der heiß filtrirten Auflöſung in einer der Borarſäure ähnlichen, ſchuppig-blättrigen Form anſchoß. Körte reinigte es durch einen baumwollenen Docht, wo es hell erhalten wurde. Das Getreidfuſelöl bleibt in der gewöhnlichen Temperatur kryſtalliniſch geronnen; erſt in ziemlich beträchtlicher Wärme verliert es ſeinen feſten Zuſtand und fließt dann gleich einem Öl. Es iſt ſpecifiſch leichter als Waſſer und Branntwein, ſinkt aber in Spirit. vini rectificatiss. zu Boden. Bei gewöhnlicher Temperatur ſublimirt es ſich in feinen weißen Nadeln in den Aufbewahrungsgefäßen; verdunſtet auch an der Luft, iſt jedoch nicht vollſtändig deſtillirbar, da ein kohlig-harziger Stoff zurückbleibt, und läßt nach Gehlen, nicht nach Körte, beim Erhitzen auf Papier einen Fettflecken. Es hat ganz den widrigen Geſchmack und Geruch, welche den flüſſigen Branntwein auszeichnen. Es ertheilt großen Mengen Alkohol Fuſel-Geruch und Geſchmack; löſt ſich in 6 Th. abſolutem Alkohol und in 2 Th. Äther, erfordert aber vom gewöhnlichen Alkohol eine beträchtlich größere Menge zur Auflöſung; im Waſſer iſt es kaum löslich. Salpeterſäure färbt es gelb; mit Vitriolöl ſchwärzt und verdickt es ſich. Mit Ätzlauge entſteht ſchwierig eine Verbindung, die als eine ölige Schicht obenauf ſchwimmt, in der Kälte gerinnt und ſich in 60 Th. heißem Waſſer zu einer Flüſſigkeit auflöſt, die beim Erkalten wie Opodeldoc geſteht, in der Wärme flüſſig wird, und auf Zuſatz von Salzſäure, unter Verbreitung eines ſehr widerlichen Geruchs, milchig getrübt erſcheint. In der Nähe eines bren-

Digitized by Google

nenden Körpers entflammt es sich und verbrennt, ein wenig erwärmt, mit weißer glänzender Flamme bis auf einen kleinen pechartigen Rückstand. Das andere flüssige Oel schied Buchner (d. Rep. B. 24. S. 270) aus dem Kornbrantwein, als er einige Eimer Lutter bei äußerst gelindem Feuer rectifizirte, in das rückständige Phlegma so viel Kochsalz warf, als sich auflöste, und hierauf bei gewechselter Vorlage und verstärktem Feuer die Destillation fortsetzte. Dieses Öl ist dünnflüssig selbst bei starker Kälte, blaßgelb, von 0,835 spec. Gew., besitzt einen äußerst widrigen, betäubenden Geruch und scharfen Geschmack, läßt sich leicht entzünden, mit gelber nicht rußender Flamme verbrennend, und verhält sich hinsichtlich der Auflösbarkeit in Alkohol und Äther wie andere ätherische Oele; ist auch in Wasser etwas auflöslich. Die Fuselöle des Kornbranntweins gehören übrigens zu den narkotischen Giften, verursachen Schwindel, Ohnmachten, Erbrechen und können selbst den Tod herbeiführen.

2.) Fuselöl des Kartoffelbranntweins. — Geht bei der Destillation des Kartoffelbranntweins gegen das Ende über, enthält aber noch eine große Menge Alkohol, zu dessen Entfernung man die größere Flüchtigkeit des Alkohols benutzen muß. Man destillirt also das rohe Oel bei mäßiger Wärme und erhält dann einen bei 130—132° kochenden, für sich zu sammelnden Rückstand. Auch die mittlern Destillationsprodukte geben durch nochmalige Destillation eine neue, auch erst bei 130°—132°C. kochende Quantität Oel. Durch sorgfältige Rectification dieses so erhaltenen Oels, erhält man endlich ein gleichartiges, bei 131,5 kochendes, wasserhelles, farbloses Produkt. Dieses Fuselöl besitzt einen eigenthümlichen widrigen, entfernt der Blausäure ähnlichen (ohne diese zu halten), zum Brechen reizenden Geruch und brennend scharfen Geschmack. Athmet man eine damit angefüllte Luft ein, so sind Eckel und Schwere im Kopf, so wie Schwächung der untern Extremitäten, die Folge davon; in großen Dosen innerlich genommen, wirkt es tödlich. Durch Destillation mit kohlensaurem Kali erlangt es den Geruch nach Salpeternaphtha oder nach Reinetten. An der Luft erleidet es keine Veränderung, verbrennt, angezündet, mit weißer, glänzender Flamme und hinterläßt wenig gelblichen, klebrigen Rückstand. Es mischt sich leicht mit Vitriolöl unter karmosinrother Färbung (welche Farbe es auch durch Silbersolution erhält) und Verdickung, aus welcher Auflösung es durch Wasser mit blaßgelber Farbe und von unverändertem Geruch abgeschieden wird. Es löst sich nach jedem Verhältniß in Alkohol; mischt sich mit Äther, flüchtigem und fettem Oel, und verbindet sich mit Kampher, Talg und Harz, so wie auch in der Hitze mit Federharz, das sich aber beim Erkalten wieder ausscheidet. Es ist aus 5 At. Kohlenstoff, 12 Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzt.

3.) Fuselöl des Weinbranntweins. Dieses Oel wird erhalten, wenn man bei der Destillation von Weintresterbranntwein nach Abdestillation der ersten Antheile, so wie bei Rectification dieser Antheile, die rückständigen Flüssigkeiten zusammen destillirt; und nach Absonderung der hierbei zuerst

Digitized by Google

übergehenden Antheile die letzt übergegangenen mit Wasser vermischt, wo sich das Oel allmählig auf der Oberfläche aussondert, oder wenn die Destillation des Weinbrantweins mit Wasserdampf bewirkt wird, wo das Fuselöl beim Phlegma in der Blase bleibt, und sich daraus darstellen läßt, wenn man dasselbe mit Salz sättigt und in einer gewöhnlichen Destillirblase über freiem Feuer destillirt. Das aus französischen Weinen erhaltene ist anfangs ganz wasserhell, sich aber wenige Augenblicke hernach, indem es dem Lichte ausgesetzt wird, gelblich färbend; riecht durchdringend; schmeckt sehr scharf, fast unerträglich; bei der Destillation zum Theil unzersetzt übergehend, zum Theil Brenzöl und etwas Kohle gebend. Löst sich in 1000 Wasser, ihm seine Schärfe und Geruch ertheilend; ist in Alkohol leichter löslich und 1 Tropfen reicht hin, um 100 Liter guten Brandwein übelschmeckend zu machen. Mit fixen Alkalien bildet es feste Halbseifen, mit Ammoniak aber nur ein Liniment. Stickel (dessen pharm. chem. Untersuchungen ꝛc. S. 50) erhielt durch Destillation der Hefe des Jenaischen Weins mit dem Alkohol ein Oel von dickflüssiger Consistenz, lichtbrauner, ins Dunkelbraune übergehender Farbe, das einen höchst widrigen und kratzenden Geschmack und einen dem Rennthierkäse ähnlichen Geruch besaß. Es reagirt im frischen Zustande nicht sauer, wohl aber nach einem Jahre; macht auf Papier Fettflecken, die nur durch lange Erwärmung wieder verschwinden, schäumt beim Umschütteln nicht; scheidet bei + 3½° R. viel Stearopten aus, verbrennt bei starker Erhitzung mit dunkelrother Farbe ohne Rückstand. Es ist in Wasser nicht, aber sehr leicht in Alkohol und Äther löslich. Von Ätzkali wird es weder gelöst, noch verseift; erhitzt man gleiche Theile Oel und conc. Ätzlauge in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre, so tritt im Momente des Kochens eine starke Detonation ein, welche einen Theil der Flüssigkeit aus der Röhre herausschleudert. Essigsäure löst das Oel nicht; Vitriolöl färbt es dunkelkarmosinroth. Es besitzt übrigens die allen Fuselölen zukommende Eigenschaft, nach vorherigem Zusatz von Silbersolution im Sonnenlichte eine röthliche Farbe anzunehmen. Dieses Fuselöl scheint demnach von dem aus französischen Weintrestern gewonnenen wesentlich verschieden zu seyn. — Vom Kornfusel ist es durch widrigeren Geruch, größere Schwere, dunklere Farbe und das Unvermögen mit Ätzkali eine Seife zu bilden, unterschieden; vom Kartoffelfusel ebenfalls durch dunklere Farbe und größere Schwere, durch Unlöslichkeit in Essigsäure und Ätzkali.

Was die Entstehung der Fuselöle im Allgemeinen anbelangt, so scheinen dieselben weder Gährungsprodukte, noch gänzlich in den Früchten und Samen fertig gebildet, noch endlich allein Zersetzungsprodukte durch die Wärme, sondern vielmehr Mengungen eines vorhandenen ätherischen Oels mit den Zersetzungsprodukten des fetten Oels zu seyn. Daß Korn, Kartoffeln u. s. w. wesentlich verschiedene Fuselöle liefern, so wie die den ätherischen Oelen sehr ähnlichen Eigenschaften der Fuselöle sprechen für das unveränderte Vorhandenseyn des ursprünglich äther. Oels, die Vermehrung der Fuselölbildung durch starke Hitze, durch Kupfer u. s. w. für Zersetzung des

Digitized by Google

fetten Oels. Schüttelt man Kornöl und Kornkleie mit dem 4fachen Gewichte Äther, verdampft die abgeklärte Flüssigkeit, so wird ein fettiger, widrig schmeckender, nicht unangenehm riechender Rückstand erhalten, der Papier bleibend befleckt, neutral ist, sich entzünden läßt, in Wasser und Alkohol unauflöslich ist, aber sich mit Alkalien verseifen läßt. Durch längeres Kochen mit Alkohol und etwas Wasser entwickelt sich daraus ein dem Fuselöl ähnlich riechendes Destillat in Folge der Zersetzung des fetten Oels; während das ätherische Oel bei Verdampfung des Ätherauszugs entweicht. Ähnliche Resultate lieferte getrocknete Weinhefe bei gleicher Behandlung. Das Weinbranntweinfuselöl darf jedoch nicht verwechselt werden mit der oben beim Artikel Naphtha beschriebenen Oenanthsäurenaphtha, welche letztere eine Verbindung von Äther mit einer eigenthümlichen Säure ist.

Hier ist auch noch das von Büchner in Mainz (s. B. Repert. 3. B. S. 299) entdeckte Fermentol zu erwähnen. Von der Ansicht ausgehend, daß das sogenannte Bouquet des Weins mit der Zeit aus demselben Stoffe entstehe, der dem Weine das Belebende und Wohlthuende gibt, selbst aber während der Gährung neben dem Alkohol sich bildet, bei der zur Destillation des Alkohols nöthigen Temperatur aber verändert wird, versuchte B., ob sich diese Substanz nicht nachbilden ließe, und destillirte daher verschiedene frische Blumen, nachdem sie vorher längere Zeit in Wasser eingeweicht gestanden hatten. Bei diesen Versuchen unterwarf er auch frisches, zerschnittenes Tausendguldenkraut derselben Behandlung. Nach 12stünd. Stehen mit Wasser roch dasselbe schon merklich, in 48—60 Stunden mehrte sich der Geruch immer mehr und verlor sich dann allmählig wieder. Nach 48stündiger Maceration wurde ein Theil (24 Pf.) von dem Auszuge abdestillirt, das Destillat wieder in die gereinigte Blase zurückgegossen und 2 Pfund davon abgezogen. Schüttelt man dieses conc. Destillat mit Alkohol, so wird es hell; fettes Oel damit geschüttelt, nimmt Geruch und Geschmack an; Jodstärkmehllösung wird entfärbt, die grüne Lösung des mangansauren Kali gebräunt. Bringt man nach Liebig etwas Silberlösung und Ammoniak hinein und erwärmt etwas, so reduzirt sich das Silber leicht und schnell. Bei Behandlung größerer Mengen des Krauts gelang es, etwa 20 Tropfen eines grünlichen, dünnen, ätherischen Oels von Geruch und Geschmack des Destillats zu erhalten, welches B. mit dem Namen Fermentol, das wässerige, conc. Destillat aber Solutio Fermentolei bezeichnete. Buchner beschreibt letztere als eine farblose, eigenthümlich durchdringende und belebende Flüssigkeit, die aber in der Nähe einen so starken Geruch besitzt, daß dadurch ein stechender Reiz in Nase und Augen entsteht. Der Geruch verbreitet sich auch schnell im Zimmer. Ihr Geschmack ist äußerst brennend, aber flüchtig; die Reaction sauer, ebenfalls vorübergehend. Buchner (d. Rep. 8 B. S. 90) glaubt, daß das Centaurium einen fetten Bestandtheil enthalte, nebst etwas Zucker und stickstoffhaltiger Materie, und, daß sich höchst wahrscheinlich die Fettsäure mit dem zur Ätherbildung nöthigen Produkte der Gährung verbinde, um damit eine Art Äther, nehmlich das Fermentol zu erzeugen, wel-

Digitized by Google

ches daher dem Oenanthsäureäther (s. Naphtha) analog ist. (Über den scharfen Stoff des Centauriums s. oben Extr. Centaur. S. 678.)

Bei der trocknen Destillation, Verkohlung und Verrußung organischer Stoffe erzeugen sich sehr verschiedenartige Produkte, die sämmtlich Bestandtheile des Theers ausmachen und deren Kenntniß wir vorzüglich Reichenbach zu verdanken haben. Es sind bis jetzt folgende von ihm erkannt und beschrieben worden:

a.) Das Kreosot. Es läßt sich sowohl aus dem Holzessig, als aus dem Theer gewinnen. Im Holzessig von Buchenholz sind ungefähr 1½ PC., dagegen im Theer von derselben Holzart 20—25 PC. Kreosot enthalten. Man thut daher am besten, es aus letzterem darzustellen. Zu diesem Zweck destillirt man Theer von Buchenholz in eisernen Retorten so lange, bis der Rückstand die Consistenz des sogenannten Schusterpeches hat. Es ist besser, die Destillation früher als später zu unterbrechen, weil der Rückstand sich sonst aufs Neue verkohlt und empyrenmatische Produkte in das Destillat liefert, welche von derselben Beschaffenheit sind, wie die, welche diese Rohdestillation durch den Rückstand zu beseitigen beabsichtigte. Das Destillat besteht meist aus zwei Schichten öliger Flüssigkeit, zwischen denen sich eine Schicht sauren Wassers befindet. Die andere Schicht enthält das Kreosot, welche man daher sammelt und alles Übrige entfernt. Sollte man jedoch keine zwei Schichten bekommen haben, so gießt man zwar auch die wässerige Flüssigkeit weg, allein das Theeröl rectifizirt man nochmals aus einer Glasretorte. Hiebei muß man ebenfalls Sorge tragen, daß die Destillation nicht bis zur Trockne geschieht, und daß das abermals in der Vorlage erscheinende saure Wasser entfernt werde. Das zuerst übergehende Oel, welches auf dem Wasser oben schwimmt, ist arm an Kreosot und reich an Eupion und andern leichten Substanzen, welche das Kreosot verunreinigen; diese leichtern Antheile sind daher zu beseitigen und auf den Zeitpunkt zu passen, wo das Öl in dem Wasser unterzusinken anfängt, welches nun besonders aufgefangen wird. Gegen Ende der Destillation zeigt sich ein grauer Dampf von Paraffin, wo sogleich die Arbeit beendigt werden muß. Das erhaltene schwere Öl ist blaßgelb, sich an der Luft bräunend, übel riechend und sauer, ätzend, süß und bitter schmeckend. Man erwärmt es und bringt so lange kohlensaures Kali hinzu, als es beim Aufschütteln damit noch Kohlensäure entwickelt. Nach dem Erkalten wird das Oel abgeschieden, wiederum destillirt, aber nicht bis zur Trockne, und so lange die ersten Produkte noch auf dem Wasser schwimmen, werden sie entfernt. Das Oel wird nun in einer Ätzlauge von 1,12 aufgelöst, der wieder aus Eupion ꝛc. bestehende, ungelöst oben auf schwimmende Antheil wird abgenommen und aus der Arbeit entfernt. Die alkalische Lösung, welche mit einem eigenthümlichen oxydablen Princip verunreinigt ist, erhitzt man in einer offenen Schale, wobei sich dasselbe durch Aufnahme von Sauerstoff zersetzt und die Mischung eine braune Farbe annimmt. Nach geschehener Abkühlung zersetzt man die alkalische Auflösung bis zur völ-

Digitized by Google

ligen Ausſcheidung des Oels mit Schwefelſ., deſtillirt das Oel über Waſſer, dem etwas Ätzkali zugeſetzt worden iſt, aus einer Glasretorte und bringt das überdeſtillirende Waſſer von Zeit zu Zeit in die Retorte zurück, um das darin aufgelöſte Kreoſot nicht zu verlieren. Man erhält das Waſſer im lebhaften Sieden; dennoch geht die Arbeit langſam vor ſich, weil die Tenſion des Kreoſots auch bei 100° C. noch nicht groß iſt. Es tritt aber im Laufe der Deſtillation ein Zeitpunkt ein, bei welchem, obgleich in der Retorte ſich noch viel Oel befindet, doch der Übergang deſſelben auffallend abnimmt und durch verſtärktes Feuer ſich nicht in den vorigen Gang bringen läßt. Dieß iſt der Zeitpunkt, wo man die Deſtillation unterbrechen muß. Der Rückſtand beſteht jetzt größtentheils aus Pikamar, ſchwefelſaurem und eſſigſaurem Kali und dem entſtandenen braunen Stoffe. Das Deſtillat, aus Waſſer und unreinem Kreoſot beſtehend, wird von erſterem durch Abgießen getrennt, dann wieder in Ätzlauge von der vorigen Stärke aufgelöſt, wobei ſich abermals eine ziemliche Menge eines leichten Oels, aus Eupion ꝛc. beſtehend abſcheidet, das man abſondert; die Auflöſung bis zum Sieden erhitzt und längere Zeit dem Einfluß der Luft ausſetzt, damit das noch darin befindliche oxydable Princip vollends zerſtört wird. Die jetzt weniger gebräunte Flüſſigkeit zerſetzt man mit einer größern Menge Schwefelſäure, damit das getrennte Oel einen Theil derſelben aufnimmt, entfernt dieſelbe wieder durch Auswaſchen mit Waſſer und deſtillirt das Oel aufs Neue über Waſſer, ohne jedoch dießmal Kali zuzuſetzen, um den Reſt von Picamar abzuſcheiden, der das Kreoſot noch begleitet hat. Man ſchreitet jetzt zur dritten Auflöſung des Oels in Ätzkali, wo, wenn die Arbeit bis hieher gehörig vollbracht worden, ſich beide Stoffe ſogleich vereinigen, ohne einen Rückſtand von Eupion ꝛc. zu hinterlaſſen und ohne daß ſich die Flüſſigkeit beim Erhitzen an der Luft bräunt, die nur ſchwach röthlich erſcheinen wird. Das Oel iſt nun aus dieſer Auflöſung wie oben durch Schwefelſäure auszuſcheiden und mit Waſſer zu rectifiziren, bei einem etwanigen Hinterhalt an Eupion und der färbenden Subſtanz aber nochmals in Ätzlauge aufzulöſen und der vorigen Behandlung zu unterwerfen. Bei dieſer letzten Deſtillation mit Waſſer geht bei mäßiger Hitze viel Waſſer über, mindert ſich jedoch allmählig und hört nach und nach ganz auf; zugleich geht etwas Kreoſot mit über. Alle dieſe Vorläufe ſind zu entfernen und nur dann, wenn das Kreoſot nicht bloß ſichtbar ohne Begleitung von Waſſer, ſondern auch bei einer Deſtillationshitze von 203° C. übergeht, kann man es abgeſondert auffangen und als chemiſch rein betrachten. Es enthält jedoch noch etwas Waſſer aufgelöſt, welches man durch Deſtillation über Chlorcalcium entfernt, wo das Waſſer, flüchtiger als Kreoſot, zuerſt übergeht. Dabei darf man jedoch die Retorte nur da mit einer Alkoholllampe erhitzen, wo ſich das Kreoſot befindet, nicht aber leere und trockne Theile der Wände, an welchen bei der ohnehin hohen Hitze eine geringe Steigerung über 203° C. Zerſetzung, Verkohlung und dadurch neue Verunreinigung des Kreoſots bewirken würde. Dieſe Vorſicht muß bei allen Deſtillationen der ganzen Arbeit beobachtet werden. Der Sand in den Kapellen darf nicht höher, als die Flüſſigkeit reicht, ſtehen.

Digitized by Google

Aus dem Holzessig läßt sich das Kreosot darstellen, wenn man diesen bis auf 70 oder 80° C. erwärmt, dann portionenweise und unter continuirlichem Umschütteln (nicht Rühren) verwittertes Glaubersalz, so lange sich davon auflöst, einträgt, wo sich nach kurzer Ruhe eine große Menge Oel aussondert und der Holzessig fast so klar wie Wasser erscheinen wird. Das Öl schöpft man vor dem Erkalten (wo es untersinken würde) ab, stellt es an einen kühlen Ort ein paar Tage ruhig hin, sondert den sich dabei oben abscheidenden Holzessig, so wie das reichlich niederfallende Glaubersalz ab und unterwirft das dicklich theerartige Öl mit Wasser der Destillation, wobei ein klares, blaßgelbes Öl, das an der Luft bald braun und undurchsichtig wird, in die Vorlage übergeht, während ein brauner, pechartiger Rückstand bleibt. Das erhaltene Öl ist nun auf dieselbe Weise weiter zu behandeln, wie das durch Destillation des Theers gewonnene, brenzliche Öl.

Krüger zu Rostock (s. B. Repert. B. 47. S. 273) bereitet das Kreosot aus schwedischem Nadelholztheer eben so wasserhell und farblos, als das Reichenbach'sche, auch mit dessen übrigen Eigenschaften übereinstimmend. Sein abgeändertes Verfahren, welches leichter zum Ziel führt, besteht darin, daß man bei der ersten Theerdestillation die ersten Destillate zurück setzt und nur die letzten Übergänge zur weitern Bearbeitung anwendet, wo man nur sehr wenig mit Eupion zu schaffen hat, so daß sich öfters beim Lösen des Kreosots in Ätzlauge nur das erstemal Spuren von Eupion ausscheiden. Hat man nun die Lösung des Kreosots in Ätzlauge gekocht und erkalten lassen, so fügt man der Lösung so viel warmes Wasser hinzu, daß sich bei der Übersättigung des Kali mit Schwefelsäure kein schwefelsaures Kali krystallinisch ausscheiden kann, wogegen auch die vorwaltende Säure durch Bildung von saurem Salz schützt. Das sich hierbei schnell ausscheidende Kreosot sondert man vom anhängenden Wasser in einem Scheidetrichter mit Unterstützung von Wärme. Geschieht nun die Destillation des Kreosots, so geht allerdings unter einigen Stößen und Prasseln das Wasser zuerst über; bemerkt man dann keine Wasserdämpfe mehr und nimmt das Prasseln ab, so muß man die Feuerung recht stark vermehren, wo nun das Kreosot sehr rasch als ein feiner Strahl übergeht. Hat man zur rechten Zeit die Vorlage gewechselt, so erhält man das Kreosot ohne scheinbar beigemischtes Wasser. Krüger bediente sich zu dieser Arbeit mit großem Nutzen der Kolben mit aufgeblasenem Helme und bedeckte den ganzen Apparat mit Papierhaube und Tüchern. Simon (s. Poggend. Ann. 1834. B. 11. S. 119) hat ein Kreosot dargestellt, welches zwar nicht chemisch rein zu nennen ist, aber doch den medizinischen Zwecken entspricht. Es bedient sich zu dieser Arbeit vorzugsweise metallener Gefäße, einer kupfernen Destillirblase mit Tubus, zum beliebigen Nachgießen von Wasser, und mit zwei dazu gehörigen, mittelst 3 Schrauben zu befestigenden Helmen, einem kupfernen und einem zinnernen; die Abkühlung des Destillats geschieht zwischen zwei concentrischen Cylindern von Zinn, die in- und auswendig mit beständig zu erneuerndem Wasser umgeben werden. Die Destillation des Theers geschieht aus der

Digitized by Google

Blase und wird so lange fortgesetzt, bis ein Knistern in der Blase entsteht, welches gewöhnlich den Zeitpunkt anzeigt, wo die Arbeit abzubrechen ist. Nur das Destillat wird gesammelt, welches beim Vermischen mit Wasser ein schweres Öl fallen läßt. Das weitere Verfahren weicht von dem Reichenbach'schen darin ab, daß die Abscheidung des Eupions nicht bloß durch Auflösung des unreinen Kreosots in Ätzlauge geschieht, welches dadurch nie vollständig erfolgt, sondern daß die von dem aufschwimmenden Eupion befreite alkalische Lösung erst für sich mit Zusatz von Wasser und dann, wenn kein Öl mehr mit den Wasserdämpfen übergeht, mit Zusatz von etwas Schwefelsäure destillirt wird. Das Kali hält nehmlich alle übrigen in der Lauge befindlichen Stoffe weniger fest zurück, als das Kreosot, so daß erst zuletzt auf Zusatz von Schwefelsäure das Kreosot erscheint, von dem nur die erste Portion noch Eupion mit sich führt. — Buchner (s. d. Repertor. B. 49. S. 84) destillirt den Theer aus einer eisernen Destillirblase, schüttelt das unreine Kreosot wiederholt und anhaltend mit Vitriolöl (1 Theil auf 200—300 Th.), wodurch das Ammoniak gesättigt und ein Brenzöl abgeschieden wird, rectificirt hierauf das Kreosot mit dem doppelten Volum Wasser, den zuerst übergehenden Antheil (Eupion, Kapnomor) beseitigend und nur das schwere Oel besonders sammelnd. Die weitere Reinigung geschieht durch Auflösen des unreinen Kreosots in heißer Ätzlauge von 1,110 sp. Gewicht, Erhitzen bis zum Sieden, wobei man das Eupion in einem Destillirapparate auffammeln kann, und Ausscheidung des Kreosots aus der alkalischen Lauge mittelst Zusatz von Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, Befreien des Kreosots von noch etwas dabei befindlichem Eupion durch Rectificiren aus einer kleinen Retorte, wo letzteres zuerst übergeht, und Wiederholung der Rectification, bis endlich das Kreosot ungefärbt erscheint, wo es zum medizinischen Gebrauch zwar rein genug ist, aber noch von der leicht oxydablen Substanz enthält und daher an der Luft eine rothbraune Farbe annimmt. Von diesem letzten Antheil der oxydablen Substanz kann es dadurch befreit werden, daß man es mit etwas Kalilauge vermischt, der Luft an einem kühlen, dunklen Ort ausstellt und dann über der Spirituslampe erhitzt. Hübschmann (Ann. d. Pharm. B. XI. S. 40) gibt folgende abgekürzte Methode zur Kreosotbereitung an. Theeröl, wie es der Holzessigfabrikant liefert, wird mit Zufügung von etwas Sand, zur Vermeidung des Stoßens, aus einer großen Retorte destillirt, bis etwas aus der Retorte Tropfendes im Wasser untersinkt. Nun wird die Vorlage gewechselt und die Arbeit bis zum Schäumen der Masse fortgesetzt. Das Destillat wird mit dem doppelten Volumen Wasser, dem so viel Schwefelsäure zugesetzt worden ist, daß das Kreosothaltige obenauf schwimmt, in eine Schale gebracht, langsam zum Sieden erhitzt und einige Minuten darin erhalten. Nach dem Erkalten trennt man die beiden Flüssigkeiten, hebt die untere farblose auf und rectificirt das sehr braun gewordene Öl aus einer Retorte, was, wenn das eingeschluckt gewesene Wasser übergegangen ist, bei warm gehaltenem Retortengewölbe schnell von statten geht. Das jetzige Destillat ist nun wieder ganz gleich mit demselben Schwe-

Digitized by Google

felsäurewasser zu behandeln, wobei es sich abermals bräunt, nach dem Rectificiren aber strohgelb erscheint; es wird nun zur Abscheidung des Eupions mit Ätzlauge von 1,12 nach Reichenbach's Angabe behandelt, so, daß etwas Kreosot ungelöst bleibt. Das aufschwimmende, Eupion und Kapnomor haltende, leichte Öl wird entfernt, die alkalische Lauge erhitzt, nach dem Erkalten mit der schon benutzten Schwefelsäure gesättigt, wo dann das gefärbte Kreosot obenauf schwimmt, dieses durch Schütteln mit Wasser gewaschen und nach Vermischung mit etwas Kalilauge bis zur schwachen, alkalischen Reaction aus einer neuen Retorte destillirt. Das erhaltene, fast farblose Kreosot bräunt sich indessen noch an der Luft, weshalb es auf die oben beschriebene Weise, durch Vermischen mit Ätzlauge, Ausstellen an die Luft und nachherige Rectification über der Alkohollampe, völlig zu reinigen ist. Da eupionhaltiges Kreosot bei Einfluß der Luft mit der Zeit eine rothbraune Farbe annimmt und dann bei einer neuen Destillation einen harzartigen Rückstand hinterläßt, so gründete Cozzi (s. B. Rep. B. 5. S. 69) auf diese Eigenschaft ein Verfahren zur Reindarstellung des Kreosots ohne alle Anwendung von Kali. Er destillirte 10 Pfund ordinären Theer aus einer Blase und fing in einem halb mit Wasser angefüllten, cylindrischen Gefäße die Destillationsprodukte auf. Das am Boden befindliche, schwere, kreosothaltige Öl wurde mittelst eines Hebers getrennt und mit der Hälfte Wasser verdünnter Schwefelsäure versetzt. Vermöge der größern spec. Schwere dieser Flüssigkeit stieg nun das Kreosot als ein ölartiges Liquidum von dunkler Farbe in die Höhe, welches abgenommen und mit einer siedenden Mischung von Säure und Wasser erwärmt, in einem etwas weiten Gefäß 3 Tage lang der Luft ausgesetzt wurde. Die Flüssigkeit nahm hiebei eine dickere Consistenz und intensivere Farbe an und gab durch Destillation eine leicht röthliche Flüssigkeit, welche nach mehrmaliger Rectification ein wasserhelles, reines Kreosot lieferte. Da nach Cozzi der ganze Prozeß auf der Veränderung des Eupions durch den Sauerstoff der Luft beruht, so ist derselbe der Meinung, daß sich auch durch Einleiten eines Stromes Sauerstoffgases in das unreine Kreosot, und dann durch Zusatz von Braunstein zu der Schwefelsäure reines Kreosot darstellen lassen müsse.

Nach Buchner ist das Kreosot aus dem Theer von harten Holzarten leichter rein zu erhalten, als aus dem gemeinen Pinus-Theer; Köne (Ann. d. Ch. et de Ph. Juill. 1835. S. 331) will auch aus Fichtentheer nur eine höchst unbedeutende Menge Kreosot erhalten haben. Ist aber das Kreosot nicht sorgfältig genug gereinigt, so enthält es bisweilen einen eigenthümlichen, farblosen, fadenspinnenden, klebrigen Stoff von bitterm und zugleich kratzendem Geschmacke, welcher im höchsten, wahrhaft erschreckenden Grade brechenerregend wirkt, aber noch nicht genauer erkannt ist. Buchner vermuthet, daß dieser Giftstoff vielleicht nur im Buchentheer vorkommt und ident ist mit dem, von ihm in den Buchnüssen aufgefundenen, jedoch noch nicht genauer untersuchten, narkotischen Principe, dem Fagin, dem wahrscheinlich die Vergiftungszufälle zuzuschreiben sind, die bisweilen bei Hausthieren in

Digitized by Google

Folge der Fütterung mit Buchnußölkuchen eintreten sollen, das sich aber in dem aus den Nüssen gewonnenen fetten Öle nicht findet. Buchner ist noch kein Fall vorgekommen, daß das aus Nadelholztheer dargestellte und nicht absolut reine Kreosot bei der innerlichen Anwendung brechenerregend gewirkt hätte.

Das Kreosot gehört seinen charakteristischen Eigenschaften nach in die Klasse der ätherischen Öle. Es ist farblos, ziemlich dünn ölartig fließend, völlig neutral, das Licht ungewöhnlich stark brechend, so daß es in eckigen Flaschen im Lichte prachtvoll irisirt, von durchdringendem, unangenehmem, aber keineswegs brenzlich stinkendem, sondern vielmehr dem Rauch oder eigentlich dem geräucherten Fleisch ähnlichem Geruch (der jedoch bei dem aus Nadelholz gewonnenen Theer etwas verschieden ist von dem Buchenholz-Kreosot), der sich fest und dauerhaft an alles hängt, was mit ihm in Berührung kommt, und von höchst brennendem, ätzendem, bei starker Mischung mit dem Speichel ins Süßliche gehendem Geschmack und auf der Zunge sogleich starke organische Verletzungen erzeugend. Es fühlt sich schwach fettig an, besitzt die Consistenz etwas kühlen Mandelöls und wird durch Erwärmung dünnflüssig. Streicht man etwas davon auf die Haut, besonders auf eine nicht allzurauhe Stelle der Hand, läßt es darauf nur etwa eine Minute lang liegen, es dann mit Wasser abwaschend, so findet man die Stelle weiß versengt, ohne Schmerz und ohne Entzündung; nach einigen Tagen wird die Stelle spröde und die Oberhaut schuppt sich ab. Bringt man etwas Kreosot auf eine wunde Stelle, so entsteht augenblicklich ein äußerst heftiger brennender Schmerz, etwa eine halbe Stunde anhaltend und sich nur nach und nach, wenn man augenblicklich sorgfältig abwäscht, verlierend. Etwas ins Auge gespritzt, bringt einen unbeschreiblich heftigen Schmerz hervor, und da das Kreosot in dem Rauche um so reichlicher enthalten ist, je schlechter es brennt, d. h. je mehr es glimmt und kohlt als flammt, so ist hieraus auch erklärlich, warum der Rauch schlecht brennenden Feuers so überaus schmerzhaft auf die Augen wirkt und auf die Länge eine unerträgliche Empfindung hervorbringt. Sein spec. Gew. ist bei $+20 = 1{,}037$; es sinkt daher im Wasser zu Boden, bildet aber, wie ätherische Öle überhaupt, kleinere Tropfen als Wasser. Seine Siedhitze tritt bei 203° C. ein; es gefriert aber bei $-27°$ C. noch nicht, zeigt vielmehr bei diesem Kältegrad noch unveränderte Flüssigkeit. Mit Wasser läßt es sich unverändert überdestilliren; wasserfrei destillirt es ebenfalls unter Ausschluß der Luft unzersetzt und ohne Rückstand über, erleidet aber, über seinen Siedpunkt erhitzt, eine theilweise Zersetzung. Ein Tropfen auf einer Glasplatte verdunstet in einigen Tagen völlig. Es ist ein Nichtleiter der Electricität. Bringt man es auf Papier, so zieht es nur langsam ein, breitet sich weit aus und erzeugt Fettflecken, die von selbst nach einiger Zeit, oder schneller beim Erwärmen wieder verschwinden, ohne eine Färbung des Papiers zu hinterlassen. Durch ein glühendes Rohr geleitet, zersetzt es sich, bildet viel Ruß, eine glänzende, graphitähnliche Kohle, Naphthalin, eine fettige Substanz und Kohlenwasserstoffgas. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur

Digitized by Google

wochenlang der freien Luft und den Sonnenstrahlen ausgesetzt, bemerkt man keine sichtbare Veränderung, verdunstet aber beständig darin. In der Kälte läßt es sich durch einen brennenden Span nicht entzünden; erhitzt man es aber bis zum Verdampfen, oder wird es von einem Docht aufgesaugt, so läßt es sich entzünden, und verbrennt mit heller, stark rußender Flamme. Läßt man es an der Luft längere Zeit sieden, so wird es durch Aufnahme von Sauerstoff rosenfarbig und dann dunkler roth. Es wirkt im Allgemeinen desoxydirend, namentlich auf mehrere Metalloxyde, als Braunstein, Queckſilberoxyd (welches letztere sich dabei zu Metall herstellt) und wird dadurch in Harz verwandelt. Dieſelbe Umwandlung erfährt es durch verſchiedene Salze, wie durch Eiſenoxydſalze, Platinſalze, Chlorgold u. a. m. Von Salpeterſäure wird es unter heftiger Erhitzung und Aufbrauſung, und mit rauchender Säure ſogar unter Exploſion, rothbraun gefärbt, zuletzt aber ebenfalls verharzt. Chlor färbt es rothgelb, es langſam unter Entwicklung von Salzſäure verharzend; Brom verharzt es ebenfalls und Jod löſt es reichlich mit braunrother Farbe auf. Von Vitriolöl wird es in der Kälte ohne Trübung roſenroth, purpurroth und ſchwarzroth gefärbt; beim Erhitzen des Gemiſches entwickelt ſich ſchweflige Säure unter Schwarzfärbung und Verkohlung des Kreoſots. Kalium verwandelt ſich in Kreoſot unter ſtarker Gasentwicklung und Kohlenablagerung zum Theil in Kali, das, ſich in dem übrigen Kreoſot löſend, mit dieſem eine ſehr zähe, dicke, farbloſe, an der Luft ſich bräunende Flüſſigkeit darſtellt, welche das unverändert gebliebene Kreoſot bei der Deſtillation wieder abgibt. Phosphor wird vom Kreoſot ſchon in der Kälte aufgelöſt, die Auflöſung leuchtet im Dunkeln; die in der Wärme geſättigte Auflöſung iſt dunkelgelb und bleibt beim Erkalten klar. Schwefel löſt ſich in der Kälte nur wenig, beim Sieden aber in größerer Menge auf, ſich aber beim Erkalten größtentheils kryſtalliniſch wieder ausſcheidend. In Waſſer iſt das Kreoſot ſchwer löslich, **100** Theile nehmen bei **+ 16°** R. unter anhaltendem Schütteln **1,25** Th. auf; kochendes Waſſer löſt **4 ½** Th. Kreoſot auf, allein beim Erkalten ſcheidet ſich der Überſchuß wieder aus, ſo daß bei gewöhnlicher Temperatur immer nur **1 ½** Theil aufgelöſt bleiben. Umgekehrt löſen **100** Theile Kreoſot, **10** Theile Waſſer auf, wozu aber ebenfalls ſtarkes Schütteln erforderlich iſt. Das **Kreoſotwaſſer** ſchmeckt brennend, hintennach ſüßlich, riecht ſtark, ſelbſt bei **10,000**facher Verdünnung noch merklich nach Rauch, hat keine Wirkung auf Pflanzenfarben, wird von den Säuren und Alkalien augenblicklich nicht verändert, durch letztere aber nach einigen Tagen gelbröthlich gefärbt; durch Salze wird das Kreoſot ausgeſchieden. Das Kreoſotwaſſer zerlegt und reduzirt die Goldauflöſung, den Silberſalpeter und das eſſigſaure Silber; färbt Queckſilberſalpeter anfangs purpurroth, dann ſchwarzroth; wird durch Chlor und Brom getrübt und das Kreoſot als rothes, ſchweres Öl gefällt. — Unter den Säuren zeichnet ſich die Eſſigſäure durch vorzügliche Verwandtſchaft zum Kreoſot aus. Die Säure löſt ſich ſowohl im Öl als das Öl in der Säure von **1,070** ſp. Gew. in jeder Menge auf. Auch die verdünnte Eſſigſäure äußert ihre Verwandtſchaft noch ſtark.

Digitized by Google

Die Lösung von 1 Theil Öl in 20 Th. Essigsäure bleibt bei jeder Wasserverdünnung klar und beständig; sehr leicht lösliche Salze (Glaubersalz) scheiden aus der Lösung das Kreosot größtentheils aus und das noch gelöst bleibende wird beim Zusatz von Kali ausgeschieden. Das aus dem Holzessig durch Glaubersalz abgeschiedene Brenzöl enthält viel Essigsäure, die wegen starker Verwandtschaft zum Öl das Wasser verläßt, um sich im concentrirten Zustande mit dem Öl zu verbinden. Die übrigen Säuren lösen ebenfalls bei einem gewissen Grade von Concentration mehr oder weniger Kreosot auf. Mehrere vegetabilische Säuren, namentlich Weinsteinsäure, Galläpfelsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure, so wie auch Borarsäure werden im krystallisirten und zu Pulver zerriebenen Zustande von dem siedend heißen Kreosot aufgelöst, scheiden aber beim Erkalten wieder krystallinisch aus, und einige schließen das Kreosot so ein, daß man das Gefäß umkehren kann, ohne daß Kreosot ausfließt. Kohlenstickstoffsäure wird schon in der Kälte vom Kreosot etwas aufgelöst, in der Wärme aber in jedem Verhältniß, und bleibt dann in der gelben Flüssigkeit aufgelöst. Die Benzoesäure und die Fettsäuren werden gleichfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst. Zu den Alkalien hat das Kreosot eine ganz vorzügliche Verwandtschaft. Trägt man trocknes Kalihydrat in Kreosot, so löst sich ein Theil unter Wärmeentwicklung als wasserfreies Kali auf und die Auflösung nimmt eine dickliche Beschaffenheit an; ein anderer Antheil Kalihydrat, sich des aus dem ersten Antheil geschiedenen Wassers bemächtigend, zerfließt damit und nimmt auch etwas Kreosot auf, auf welcher Auflösung die erstere ölige schwimmt. Bringt man Kreosot in eine ganz concentrirte Kalilauge, so entstehen zweierlei Verbindungen, nämlich eine wässerige mit Kali-Überschuß, und eine ölige, welche auf der erstern schwimmt; beide füllen sich nach einiger Zeit mit Krystallen, welche aus Anhäufungen von weißen, perlmutterartigen Blättchen bestehen, welche eine Verbindung von Kreosot mit Kali nach einem bestimmten Verhältnisse sind. Diese Verbindung ist leicht schmelzbar, zerfließt an der Luft und gleicht im geschmolzenen Zustande einem Öl. Die Auflösung des Kreosot-Kali bleibt in einem dicht verschlossenen Gefäß farblos, beim Einfluß der Luft aber röthet sie sich allmählig, nach einiger Zeit braungelb werdend, indem das Kreosot aus der Luft Sauerstoff anzieht und harzartig wird. Eine sehr verdünnte Auflösung von Kreosotkali bleibt dagegen längere Zeit an der Luft farblos, beim Erhitzen färbt sie sich aber ebenfalls allmählig, daher man auch bei der Darstellung des Kreosots die Einwirkung der Kalilauge nicht zu lange gestatten darf. Wird die Auflösung des Kreosotkali in einer Retorte erhitzt, so geht wasserhaltiges Kreosot über mit Zurücklassung von kreosothaltigem Kali. Durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, wird aus der Auflösung des Kreosotkali das Kreosot unverändert abgeschieden, daher auch letzteres ausgeschieden wird, wenn die Auflösung mit der Kohlensäure der atmosphärischen Luft in Berührung kommt. Sättigt man das Kali zum Theil mit Schwefelsäure, so schlagen sich perlmutterglänzende Schuppen von schwefelsaurem Kali in chemischer Verbindung mit Kreosotkali nieder. Auf ähnliche Weise wie das Kali

Digitized by Google

verhält sich auch das Natrum zum Kreosot, mit diesem eine feste, seifenartige, in Wasser lösliche Verbindung eingehend. Ätzammoniakflüssigkeit löst sich schon in der Kälte im Kreosot auf; steht die Auflösung einige Stunden an der Luft, so wird sie, Sauerstoff daraus aufnehmend, rosenroth und nach längerer Zeit dunkler roth. Dem aus thierischem oder Steinkohlentheer bereiteten Kreosot hängt das Ammoniak hartnäckig an. Mit Kalkerde verbindet sich das Kreosot zu einer in vielem Wasser vollständig auflöslichen Verbindung. Wird Kalkmilch mit Kreosot zusammengerührt, so bemächtigt sich das Kreosot des schwebenden Kalks, damit eine weiße schmierige Verbindung bildend, die sich so vollkommen zusammenklumpt, daß sich das Wasser vollkommen klar davon trennt. Der Kreosotkalk trocknet an der Luft zu einem blaßrothen Pulver ein; der Kalk wird auch mit Vortheil zur Abscheidung des Kreosots aus dem Theeröl benutzt. Mit Baryterdehydrat bildet das Kreosot ebenfalls eine schmierige, durchsichtige Masse, die aber nicht so leicht trocknet wie das Kalkkreosot. Das Kupferoxydhydrat nimmt das Kreosot mit brauner Farbe auf. Auf mehrere Salze, z. B. Salpeter, Salmiak, Borax ꝛc. hat es keine auflösende Wirkung, dagegen werden andere sehr reichlich vom Kreosot aufgelöst; auch bildet es mit einigen gleichsam Doppelsalze, zu welchen man die vorhin erwähnte Verbindung von schwefelsaurem Kali und Kreosotkali rechnen kann. So erhält man auch beim Behandeln von Kreosot mit Chlorcalcium eine innige, durch Wärme nicht zu zersetzende Verbindung, und essigsaures Kali, Natrum, Zink- und Bleioxyd geben mit denselben krystallinische kreosothaltige Salze. Alkohol, Äther, Steinöl, Essignaphtha und Eupion verbinden sich mit dem Kreosot in jedem Verhältniß. Schon gewöhnlicher Alkohol nimmt selbst in der Kälte eine beträchtliche Menge Kreosot in sich auf, welches sich erst auf Zusatz einer größern Menge Wassers zum Theil wieder ausscheidet. Eupion hängt überaus innig in den Produkten der trocknen Destillation mit dem Kreosot zusammen, so daß ihre vollständige Trennung äußerst schwierig ist. In der Kälte scheiden sie sich freiwillig von einander ab; die obere Schicht ist vorwaltend eupionhaltig, die untere hingegen vorwaltend kreosothaltig. Kalt geschüttelt mischen sie sich dann nicht, wohl aber in der Wärme. Enthält das Kreosot viel Eupion, so scheidet sich letzteres bei der Auflösung des erstern in Kalilauge größtentheils aus. Ein Theil Eupion geht jedoch, obgleich unlöslich in Kali, vermöge der Affinität beider Oele zusammen mit in die Auflösung über. Naphthalin wird in der Wärme fast in doppelter Menge des angewandten Kreosots gelöst und krystallisirt beim Abkühlen heraus. Paraffin schmilzt zwar mit dem Kreosot zusammen, scheidet sich aber beim Abkühlen schnell wieder aus; ist Eupion zugleich vorhanden, so bewirkt dieses unter jenen beiden Stoffen eine Verbindung. Viele organische Substanzen: Harz, Farbstoffe, Balsame, Fette, Öle und ähnliche Körper werden leicht vom Kreosot gelöst, ausgenommen Kopal und Kautschuck, welches letztere sich aber in siedendem Kreosot erweicht und dann damit zerrühren läßt. Die Auflösung des Indigs in Kreosot geschieht erst in der Wärme und hat eine schöne blaue Farbe; bringt man etwas von dieser Auflösung in Alkohol,

Digitized by Google

Essigsäure oder Wasser, so verbindet sich das Kreosot mit diesen Flüssigkeiten und das Indigblau fällt langsam zu Boden. Zucker, Milchzucker, Hefen und Schleime erfahren vom Kreosot keine lösende Wirkung. Am merkwürdigsten ist das Verhalten des Kreosots zum Eiweißstoff. Eiweiß vom Huhn wird dadurch augenblicklich zum Gerinnen gebracht; auch wenn nur ein Tropfen Kreosot in die mit Wasser verdünnte Eiweißlösung fällt, umhüllt er sich sogleich mit weißen Häuten von niedergeschlagenem Eiweiß. Blutwasser, mit einigen Tropfen Kreosot versetzt und darin gerührt, gibt sogleich einen Eiweißniederschlag. Das Kreosotwasser äußert dieselbe Wirkung; ist aber die Eiweißlösung sehr verdünnt, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit. So bringt auch im Blutwasser das Kreosotwasser nicht sogleich Fällungen hervor, wohl aber nach einigen Stunden Trübung und nach einigen Tagen reichlichen Niederschlag von geronnenem Eiweiß. Auf den Faserstoff des Bluts hat das Kreosot keine Einwirkung. Hausenblasenlösung wird vom Kreosotwasser nicht gefällt. Frisches Fleisch, in Kreosotwasser gelegt und nach einiger Zeit herausgenommen, fault selbst in warmer Sommerluft nicht mehr, sondern trocknet nach und nach mumienartig aus, den Geruch des geräucherten Fleisches annehmend; diese Wirkung bringt schon eine sehr geringe Menge Kreosot hervor. Schon in Fäulniß übergegangenes Fleisch, mit Kreosotwasser bestrichen, verliert zwar nicht seinen faulen Geruch, trocknet aber ein, ohne weiter zu faulen. Da nun der Holzessig, der Aufguß von Glanzruß, so wie das Theerwasser für sich allein dieselbe Wirkung hat und diese Substanzen Kreosot aufgelöst enthalten, so ist kein Zweifel mehr, daß das Kreosot das fäulnißwidrige, conservative Princip sey, von welchem auch der Rauch die Fähigkeit erhält, eingesalzenes Fleisch zu räuchern, d. h. vor der Fäulniß zu bewahren. Aus der Angabe des Plinius, daß die Ägypter die Mumien mit Holzessig bereiteten und sich dazu wohlriechende Hölzer verkohlten, läßt sich ferner schließen, daß das Kreosot das mumificirende Element sey. Hühnefeld fand, daß ein geringer Zusatz von Kreosot nicht allein Zuckerlösungen, Mehlkleister fast vollständig vor Gährung schützte, sondern daß dadurch auch sowohl gesunder als diabetischer Harn in verkorkten, nicht ganz gefüllten Gefäßen Monate lang unverändert erhalten wurde. Der Grund der Wirkung des Kreosots auf das Fleisch ist dieser, daß es sich mit dem Eiweißstoffe und dem Blutroth im Fleisch auf die Weise verbindet, daß es dieselben zum vollständigen Gerinnen bringt, ohne auf die Fleischfaser zu wirken. Das Eiweiß nun, welches ungeronnen der Fäulniß sehr ausgesetzt ist, fault nicht im geronnenen Zustande, sondern wird trocken, hart und spröde. Es kann dasselbe geronnen auch im Fleisch nicht mehr faulen, die Fleischfaser ist ohne dieß nicht zum Faulen geneigt, und so kommt es, daß das ganze mit Kreosot behandelte Fleisch nicht in Fäulniß tritt und auf gleiche Weise trocken, hart, spröde und durchscheinend wird.

Das Kreosot ist den heroischen Arzneimitteln beizuzählen, indem es nur in verhältnißmäßig kleinen Gaben heilsam wirkt, in größeren Gaben aber Tödtung veranlaßt. Fische, in Kreosotwasser gebracht, starben bald unter hef-

Digitized by Google

tigen Zuckungen. Pflanzen, mit Kreosotwasser übergossen, wurden allmählig bei öfterer Wiederholung getödet. Das Kreosotwasser wird häufig sowohl innerlich als äußerlich als austrocknendes und fäulnißwidriges Mittel und bei Lungensuchten angewendet. Schweigger-Seidel und mehrere andere Chemiker bestreiten die giftige Wirkung des Kreosots an und für sich. „Terpentinöl und andere ätherische Öle, in gleicher Menge verschluckt, dürften ganz ähnliche und vielleicht viel gefährlichere Zufälle bewirken.“ Dieß beweist, daß das Kreosot den Namen eines Giftes nicht verdiene, wenn man den Begriff dieses Wortes nicht allzu weit ausdehnen will. Nur ist darauf zu sehen, daß es völlig rein von dem oben erwähnten Brechen erregenden Princip sey.

Das Kreosot besteht in 100 Theilen aus 77,42 Kohlenstoff, 8,12 Wasserstoff, 14,46 Sauerstoff. Liebig betrachtet es aus 15 At. Kohlenst., 25 At. Wasserst. und 4 At. Sauerstoff zusammengesetzt.

Ein reines Kreosot darf weder sauer noch alkalisch reagiren, muß das angegebene sp. Gew. besitzen und sich übrigens, wie angegeben, verhalten. Auf Eupion und Paraffin prüft man es durch Auflösen in starker Ätzlauge, welche Auflösung bei Abwesenheit dieser Stoffe auf Zusatz von Wasser keine Trübung erleiden darf. Ein sehr mit Eupion verunreinigtes Kreosot besitzt auch einen auffallend blumenartigen Geruch und wirkt wenig oder gar nicht auf die Haut. — Pikamar gibt sich durch den bittern Geschmack und verdünnte Ätzlauge zu erkennen, mit welcher es in der Kälte Krystalle bildet. Zusatz von barythaltigem Weingeist fällt das im Kreosot enthaltene Pikamar als weißen Niederschlag. Der leicht oxydable Stoff, welcher dem Kreosot eben so hartnäckig anhängt wie das Eupion und demselben in alle Verbindungen mit Alkalien, Säuren ꝛc. folgt, zeigt sich durch die braune Färbung, welche das damit verunreinigte Kreosot an der Luft annimmt; oder besser: man bereitet daraus gesättigtes Kreosotwasser, setzt diesem einen Tropfen schwefelsaure Eisenoxydlösung zu, so darf bei Abwesenheit jenes Princips der Niederschlag nicht schwarzbraun, sondern rothbraun aussehen; oder endlich: Kreosot mit einer 2—3fachen Menge starker Ätzlauge an der Luft durch Umrühren gemischt, darf nur bei sehr starker Lauge eine geringe röthliche Färbung bewirken; doch ist dabei zu erinnern, daß selbst das reine Kreosot noch längere Zeit durch Ätzlauge etwas gefärbt wird. Nimmt das Kreosot nach einiger Zeit in verschlossenen Gefäßen eine rosenrothe Farbe an oder bewirkt Bleizuckerauflösung in gesättigtem Kreosotwasser einen weißen, schmierigen, in Alkohol löslichen Niederschlag, so ist Ammoniak vorhanden gewesen. Essigsäure entdeckt Lakmuspapier. Ist Pittakall zugegen, so färbt sich auf einen Zusatz von barythaltigem Weingeist die Lösung blau. Noch sicherer als dieses reagirt Chlorgas darauf, das den Rückhalt an Pittakall durch eine blaue Farbe anzeigt; bei bloß vorhandener Spur dagegen zeigt sich eine olivengrüne Farbe. Ein Wassergehalt des Kreosots findet sich beim Erhitzen desselben in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre über 100° C., wo sich im obern Theil der Röhre Wassertropfen ansetzen. Kanne (Ann. d. Ch. et d. Ph. Juill. 1835. S. 331 ꝛc.) erhielt ein für Kreosot ausgegebenes Öl,

Digitized by Google

das bloß allein aus dem rectifizirten schweren Theeröl bestand und nur Spuren von Kreosot besaß. Angestellte Versuche stellten ihm dieses Öl als ein eigenthümliches dar, welches nach der Befreiung von Kreosot durch Kali und von Eupion durch wiederholte Rektification eine gelbe Farbe mit blaulichem Schein besitzt, an der Luft braun wird, von Mandelölconsistenz ist, sich aber in Alkohol weniger leicht auflöst als das Kreosot. Das spec. Gew. desselben ist 1,000; es hat keinen Geruch, schmeckt fade, wird von Vitriolöl in der Kälte schwarzbraun und, damit erhitzt, unter Entwicklung von schwefliger Säure in eine glänzende Kohle verwandelt. Mit Kreosot ist es leicht mischbar, da es sich aber nicht in concentrirter Essigsäure oder Ätzlauge löst, das Kreosot aber in diesen Flüssigkeiten löslich ist, so kann es leicht von diesem unterschieden werden.

Das Kreosotwasser, welches zum medizinischen Gebrauch angewendet wird, darf man nicht durch Auflösung von Kreosot in Wasser bereiten, sondern es ist das bei den Wasserdestillationen mit übergegangene, überflüssig gewordene Wasser. Da dieses in Dampfgestalt mit den Kreosotdämpfen in Contakt kommt, so ist es vollkommen gesättigt und vielleicht vollständiger, als jenes, das durch heißes Vermischen von Kreosot und Wasser unter Umschütteln erzeugt werden kann. Will man es jedoch auf gleiche Weise bereiten, so muß Wasser mit Kreosot abdestillirt, und das übergegangene Wasser zum Gebrauch genommen werden.

Das Aqua Binelli, welches als blutstillendes Mittel in Italien als Geheimmittel verkauft wird, scheint nach den vergleichenden Untersuchungen von Schweigger-Seidel bloß eine äußerst schwache Auflösung des Kreosots in Wasser zu seyn. Es ist farblos und wasserhell, von nicht besonders ausgezeichnetem, etwas empyreumatischem Geschmack, aber ziemlich auffallendem, empyreumatischem Geruch. Ein dem Aq. Binell. ähnliches Präparat soll erhalten werden, wenn man Holzessig mit Kreide in der Wärme sättigt und von der neutralisirten Flüssigkeit etwas mehr als die Hälfte abdestillirt, wo das Destillat das verlangte Präparat darstellt. Prof. Schulz in Berlin gibt folgende Vorschrift zu einem Surrogate des Binellwassers: 8 Unzen destillirtes Wasser, 2 Drachmen Tabaksöl und einige Tropfen Dippelsches Öl. Buchner (s. Rep. 46. S. 496) hatte Gelegenheit, ächtes Aq. Binell, aus Neapel bezogen, zu sehen und zu prüfen. Er fand es klar, ungefärbt, von einem aromatisch-brenzlichen Geruch und Geschmack; der erste Eindruck auf das Geruchsorgan war nicht unangenehm, schwach aromatisch, wie nach einem destillirten Wasser von mehreren Vegetabilien, hinterher trat aber ein schwach vegetabilisch brenzlicher Geruch hervor. Buchner glaubt, daß es dadurch bereitet werde, daß man den Saft verschiedener Kräuter, z. B. von Herba Plantaginis, Acetosellae, Hyssopi, Millefolii, Rutae etc. auspresse und ohne Zusatz von Wasser oder Alkohol destillire, bis der Rückstand zu verkohlen anfange.

b.) Das Paraffin. Dasselbe macht einen Bestandtheil des Theeröls, des Holz-, Thier- und Steinkohlentheers aus, indem es sich bei der trockenen Destillation aller organischen Stoffe, besonders harziger, fettiger und wachs-

Digitized by Google

artiger Subſtanzen erzeugt. Am leichteſten und reichlichſten läßt es ſich nach Reichenbach aus dem Pflanzentheer, beſonders dem aus Buchenholze, darſtellen. Letztern deſtillirt man bis zur Trockniß ab und unterwirft das auf dem Boden der Vorlage unter der übergegangenen ſauren wäſſerigen Flüſſigkeit (auf welcher leichteres Theeröl ſchwimmt) vorfindliche ſchwere Theeröl für ſich allein einer neuen Deſtillation. Nachdem bei der anfänglichen Hitze nichts mehr übergeht und die Maſſe anfängt ſich aufzublähen, wechſelt man die Vorlage und deſtillirt bei verſtärkter Hitze, bis endlich der Rückſtand in der Retorte ſchwarz und dick aufſteigt, während die Vorlage ſich reichlich mit dicken gelben Nebeln füllt. Man erhält eine mit glänzenden Kryſtallſchuppen erfüllte ölartige Maſſe; jene Schuppen, welche Paraffin ſind, ſucht man dadurch rein und abgeſondert zu erhalten, daß man den erkalteten Inhalt der Vorlage mit einem gleichen Volumen Alkohol von 0,83 auflöſt, und alsdann, unter beſtändigem Umrühren, mit kleineren Antheilen deſſelben Alkohols vermiſcht, bis ungefähr noch 6 bis 8mal ſo viel hinzugegeben iſt, während deſſen ſich die Auflöſung mehr und mehr trübt. Die ölartige Maſſe, beſtehend aus Paraffin und Brandöl, läßt ſich mit wenigem Alkohol unzerſetzt vermiſchen, wird aber von mehr Alkohol gefällt, indem ſich das Öl mit dem Alkohol vereinigt und das Paraffin ſich niederſchlägt. Letzteres wird mit Alkohol abgewaſchen, dann in kochendem Alkohol aufgelöſt, woraus es beim Erkalten in kleinen, microſcopiſchen Nadeln und Blättchen anſchießt. Es hält indeſſen ſehr ſchwer, das Paraffin auf dieſe Weiſe völlig rein darzuſtellen und man gelangt auf kürzerm Wege dahin, wenn man die bei der Deſtillation des Theers zuletzt übergehenden dickflüſſigen Antheile, welche das Paraffin in concentrirtem Zuſtande enthalten, nach und nach mit ſo viel Vitriolöl (etwa der Hälfte der obigen Maſſe) übergießt, bis die dadurch anfangs braun und ſtockig gewordene Maſſe endlich völlig ſchwarz und flüſſig geworden iſt. Die jetzt dünnflüſſige Maſſe läßt man bei einer Temperatur von + 50 einen Tag ruhig ſtehen, nimmt dann das aufſchwimmende flüſſige, farbloſe Öl ab, das ſodann in der Kälte erſtarrt. Die Schwefelſäure zerſtört bei dieſem Verfahren bis auf das Paraffin und ein flüchtiges Öl alle zuvor beigemiſchten Subſtanzen mehr oder weniger. Das mit flüſſigem Öl durchdrungene ſtarre Paraffin wird durch Preſſen zwiſchen Fließpapier (in welches ſich das Öl einzieht), Auflöſen in kochendem Alkohol und Erkaltenlaſſen rein gewonnen. — Auf ähnliche Art erhält man es auch aus dem Thier- und Steinkohlentheer, doch ungleich ſchwerer und ſparſamer als aus dem Holztheer. Aus der Wachsbutter läßt ſich das Paraffin mittelſt Alkalien, Waſſer, Alkohol u. ſ. w. darſtellen. Nach Buſſy und Ettling iſt aber das aus dem Wachs erhaltene Produkt von dem Paraffin Reichenbachs etwas verſchieden. — Das Paraffin iſt ein, den Stearoptenarten einigermaſſen nahe ſtehender Körper; gehörig gereinigt erſcheint es in zarten Nadeln oder Blättchen von ſchneeweißer Farbe, die ſich beinahe fettartig anfühlen, bei + 35 zu einer farbloſen öligen Flüſſigkeit ſchmelzen, die erkaltet eine weiße, durchſcheinende, in dünnen Lagen glasartig durchſichtige Maſſe von kryſtalliniſch blättrigem Gefüge und ſchwa-

Digitized by Google

chem Perlmutterglanz, dem Wallrath ähnlich, darstellt. Es ist weich und leicht zerbrechlich, zieht, auf Löschpapier zum Schmelzen erwärmt, in dieses ein, einen, bei höherer Temperatur jedoch verschwindenden, fettartigen Fleck darauf bildend. Es ist geruch- und geschmacklos; von 0,981 spec. Gew.; Nichtleiter der Electricität, siedet in höherer Temperatur und verflüchtigt sich in Form eines weißen Dampfes, der in verschlossenen Gefäßen sich wieder zu unverändertem Paraffin verdichtet. Auf einem Platinlöffel bis zum anfangenden Dampfe erhitzt und dann mit der Flamme in Berührung gebracht, brennt es mit heller, weißer, schöner Flamme ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Ein damit getränkter Docht brennt wie eine schöne Wachskerze ohne Geruch. Von Chlorgas, so wie von Schwefelsäurehydrat, Salpetersäure, Salzsäure oder andern schwächern Säuren wird es nicht angegriffen, nur rauchendes Vitriolöl zersetzt es in hoher Temperatur langsam. Reine und kohlensaure Alkalien äußern selbst in der Hitze keine Einwirkung darauf, eben so wenig Kalium. Wasser nimmt selbst beim Sieden nichts davon auf; Äther löst es aber schon in der Kälte rasch und reichlich auf. 100 Theile absoluter Alkohol lösen im Kochen 3,45 Th. davon auf, die sich aber beim Erkalten wieder ausscheiden, so daß die ganze Masse zu gestehen scheint. 80procentiger Alkohol behält bei + 20 nur ¼ P. C. seines Gewichts davon aufgelöst. In flüchtigen und fetten Ölen ist es auflöslich, auch läßt es sich mit Talg, Wachs, Wallrath, Colophon zusammenschmelzen, nicht aber mit Kampher, Naphthalin, Pech oder Benzoeharz. Mit Schweinefett findet zwar Zusammenschmelzen statt, allein die Verbindung trennt sich beim Erkalten. Im Schmelzen löst es in geringer Menge Schwefel und Phosphor auf. Im reinen Zustande wird es nicht als Arzneimittel benutzt, wohl aber in der Wachsbutter, dem Theer u. s. w. Das schwarze Schusterpech verdankt diesem Stoffe seine Fettigkeit und Eigenschaft, bei mäßiger Wärme in der Hand zu erweichen. Das Paraffin ist aus Kohlenstoff und Wasserstoff genau in demselben Verhältnisse wie im ölbildenden Gase zusammengesetzt. Eine theerartige Flüssigkeit kann dadurch auf ihrem Paraffin-Gehalt geprüft werden, daß man in einem hohen Champagnerkelch etwa 100 Tropfen Alkohol mit 3 bis 4 Tropfen paraffinhaltigen Oles unter heftigem, schnellem Umrühren vermischt. Zuweilen werden auch wohl 10—12 Tropfen des letztern beigemengt. Dadurch wird das Paraffin, je nach der Quantität, in der es zugegen ist, in seinen oben auf schwimmenden Blättchen und Flitterchen ausgeschieden. Dabei ist aber wohl zu beobachten, daß der angewandte Alkohol weder zu stark, noch zu schwach, sondern höchstens gewöhnlicher Alkohol seyn darf.

c.) Das Eupion. Diesen Namen ertheilt Reichenbach jener flüssigen, ölartigen Substanz, welche nach der Reinigung des Paraffins mittelst Schwefelsäure von diesem durch Alkohol getrennt werden kann. In dem Holztheer ist es nur in geringer Menge vorhanden, reichlicher im Steinkohlentheer, noch reichlicher aber im thierischen. Doch kommt alles dieß in keinen Vergleich mit der Menge und relativen Reinheit, mit der es sich im Öltheer vorfindet, der daher vorzugsweise zur Bereitung des Eupions zu empfehlen ist. Man destillirt Repsöl aus einer eisernen Retorte bei der stärkstmöglich-

Digitized by Google

sten Hitze, wo zuerst etwas (etwa $\frac{1}{10}$ des ganzen Destillats) Öl mit einer kleinen Menge fester Margarinsäure übergeht, welches man entfernt, darauf das folgende ölig und flüssig bleibende Produkt auffängt, die zuletzt übergehende orangegelbe Substanz aber ebenfalls aus der Arbeit läßt. Von jenem flüssigbleibenden Produkt destillirt man die ersten leichtern eupionreichsten Antheile aus gläsernen Retorten ab, die rückständigen Antheile aber destillirt man aufs neue in eisernen Retorten und zieht von dem flüssig bleibenden Destillate wie vorhin den leichtern eupionhaltigen Antheil ab, ihn mit den vorigen vereinigend, welches Verfahren mit dem jedesmaligen Rückstand der Rectification aus der Glasretorte noch mehrmals zu wiederholen ist. Sämmtliche eupionhaltige Destillate werden nun mit Vitriolöl (auf 3 Litres ½ Kilogr.) unter fleißigem Umschütteln gemischt, die auf dem Gemisch schwimmende hellgelbe Flüssigkeit abgegossen, in eine Retorte gebracht, ein ihr gleiches Gewicht Vitriolöl zugesetzt, etwa ¼ vom Gewichte des Vitriolöls Salpeter hineingeworfen und ohngefähr ⅔ der öligen Flüssigkeit abdestillirt. Das Destillat wird mit Kalilauge gewaschen, damit einige Zeit digerirt, das aufschwimmende Öl getrennt, nochmals mit seinem halben Gewicht Vitriolöl gemischt, wieder darüber abdestillirt, mit erhitzter Kalilauge gewaschen und darüber abgezogen, wodurch sehr bald ein Eupion von 0,70 spec. Gew. erreicht wird. Wenn endlich bei Wiederholung des beschriebenen Verfahrens die Säure keine bedeutende Färbung mehr annimmt, wird sie weggelassen, das Eupion mit Kalilauge gut ausgewaschen, und äußerst vorsichtig für sich mehrmals hinter einander rectifizirt, indem die Temper. der Retorte zuerst nicht über 50° C., in der Folge aber nicht über 36° gesteigert, die Vorlage dagegen mit Schnee und Kochsalz umgeben und die Destillation langsam gefördert wird, so daß in der Minute nur 1, höchstens 2 Tropfen übergehen. Auf diese Weise erhält man bald ein Präparat von 0,685 spec. Gew., das man endlich mit Erschöpfung aller Hülfsmittel, äußerster Vorsicht und Sorgfalt und schließlicher Anwendung von Chlorcalcium auf 0,655 herabbringen kann. Das nach den frühern Angaben Reichenbachs aus dem Thiertheer gezogene Eupion kann nur bis zu dem spec. Gew. von 0,74 verfeinert werden. Von dem dem Eupion öfters anhängenden Geruch nach schwefliger Säure läßt es sich am besten befreien, wenn man es unter eine Glasglocke neben eine Schale mit Ammoniak stellt. Die so eben beschriebene Darstellung des Eupions gründet sich darauf, daß durch die concentrirte Schwefelsäure der größte Theil des in dem Gemische befindlichen Brandöls unter Schwärzung der Säure zerstört wird, und Eupion und Paraffin obenauf schwimmen. Der noch vorhandene Antheil Brandöls wird dann durch die wiederholte Behandlung mit Schwefelsäure und durch die aus dem zugesetzten Salpeter freigewordene Salpetersäure zerstört und durch die Ätzlauge die Abscheidung des Eupions aus dem Gemisch bewirkt. Das Eupion ist der leichteste unter den bis jetzt bekannten flüssigen Körpern, farblos, dünnflüssig, wie absoluter Alkohol, wasserklar und von äußerst geringem Lichtbrechungsvermögen. Es besitzt einen äußerst angenehmen, erfrischenden und starken Blumengeruch, der nicht einer bestimmten

Digitized by Google

Blume verglichen werden kann, sondern den vereinten Wohlgerüchen eines ganzen Blumenstrauſses gleich kommt, ist ganz geschmacklos, auf der Zunge bloß eine ganz reine rasche Kühlung bewirkend; netzt die Finger weder wie Wasser, noch macht es sie schlüpfrig wie Öle, noch rauh wie Alkohol, sondern läßt sie ganz unverändert und wird dadurch fast unfühlbar. Das Eupion ist Nichtleiter der Electrizität, bleibt noch bei — 16° R. flüssig, siedet bei + 135, destillirt ohne Veränderung über und besitzt die Eigenschaft, durch die Wärme stärker, als alle bekannten Flüssigkeiten, und anfangs ziemlich gleichförmig ausgedehnt zu werden, daher es auch als thermoscopische Substanz verwendet wird. Auf Papier erzeugt es einen Fettflecken, der in weniger als 1 Minute vollkommen verschwunden ist. Bei seiner schnellen Verdunstung an der Luft erzeugt es starke Kälte; es wirkt weder für sich, noch in Auflösungen auf die gefärbten Papiere, bleibt beim Zutritt der Luft unverändert; fängt, der Flamme genähert, schon aus der Ferne Feuer wie Äther und brennt augenblicklich auf der ganzen Oberfläche mit einem ganz rußlosen und so weißen Lichte, als eine Wachskerze, mit sehr wenig Blau am untern Rande. Auf Wasser getropft, breitet es sich nicht sehr aus, zieht auch keine Ölhaut über die Fläche. In Wasser ist das Eupion ganz unlöslich; mit absolutem Alkohol mischt es sich aber in jedem Verhältniß, durch geringen Wasserzusatz größtentheils aus der Auflösung fällbar; löst sich nur wenig in Alkohol von 0,82, dagegen leicht und in jedem Verhältniß mit Äther, Schwefelkohlenstoff und Mesit, so wie mit Essignaphtha, Steinöl, Kreosot, den fetten und flüchtigen Ölen. Säuren und Alkalien wirken selbst im concentrirtesten und kochenden Zustande nicht darauf, die fetten Säuren wie Margarin- und Ölsäure werden jedoch von dem Eupion aufgelöst, desgleichen auch die Benzoesäure in der Siedhitze, die aber beim Erkalten schön auskrystallisirt. Stark oxydirende Flüssigkeiten, z. B. Salpetersäure, Königswasser, zweifach chromsaures Kali, leicht reducirbare Metalloxyde, sind ebenfalls ohne alle Einwirkung. Wenn die Salpetersäure salpetrige Säure enthält und damit gesotten wird, so nimmt es von letzterer etwas auf, sich dadurch gelb färbend, während sich die Salpetersäure entfärbt. Salze sind in Eupion unlöslich. Schwefel, Phosphor und Jod werden in der Kälte nur wenig, reichlicher im Sieden davon aufgelöst und scheiden sich beim Erkalten größtentheils wieder aus; der Schwefel krystallisirt. Die Auflösung des Schwefels in Eupion schwärzt metallisches Silber. Es löst Chlorgas mit grüngelber Farbe auf, das Gas läßt sich aber wieder austreiben. Mit Brom vermischt es sich reichlich, aber ruhig und ohne bemerkbare Erwärmung; entfärbt das Bromwasser vollkommen, indem es sich durch das entzogene Brom roth färbt. Naphthalin, Kampher, Stearin werden von dem Eupion schon in der Kälte, viel reichlicher aber in der Wärme aufgenommen. Bienenwachs wird besonders gerne in der Wärme davon aufgelöst. Paraffin löst sich darin mit größter Leichtigkeit auf. Die Harze und Gummiharze werden nur theilweise davon aufgenommen; Copaiva-Balsam hingegen löst sich klar darin auf. Cautschuck schwoll augenblicklich darin sehr stark auf, milchig werdend, aber sich nur zum Theil beim Sie-

Digitized by Google

den darin lösend und beim Verdunsten den aufgelösten Theil als einen ganz farblosen, klaren, trocknen Firniß hinterlassend. Siedet man das Cautschuck nach einander mit neuen Portionen Eupion, so liefert die erste und zweite noch einen kleinen Rest des schönen Auszugs, allein dann findet keine weitere Einwirkung statt. Der Rückstand klebt nun wie Leim, so lange er noch Eupion enthält, trocknet an der Luft schnell aus, nimmt einen kleinern Raum ein, als zuvor, wird wieder klar und braungelb und hat seine Elasticität noch nicht eingebüßt. Die Alkaloide werden von siedendem Eupion nicht aufgelöst; dagegen lösen sich Caffein und Piperin schon etwas in kaltem, ziemlich reichlich in siedendem Eupion auf und schießen nach Verdunstung des Eupions regelmäßig wieder in Krystallen an. Berzelius erinnert hierbei an die von Brewster in den Höhlungen von Topasen gefundene Flüssigkeit (d. Jahresb. 1825. p. 163), die ein so großes Ausdehnungsvermögen besaß, flüchtig war und vielleicht ein dem Eupion analoger Körper seyn könnte.

Als Reagens auf Eupion empfiehlt Reichenbach die concentrirte Schwefelsäure. Mischt man irgend ein empyreumatisches Gemenge mit einer hinreichenden Menge der Säure von 1,85 spec. Gew., so wird alles zerfetzt und aufgelöst, die Mischung erhitzt sich und nach kurzer Zeit erhebt sich das Eupion als eine klare, leichte Flüssigkeit darüber, die man meist an ihrem Wohlgeruche erkennt. Ist die Mischung von den Vorläufen einer Theerdestillation, so erscheint das Eupion meist frei von Paraffin, ist sie vom Ende einer solchen, so läßt man die abgeschiedene, leichte, klare Flüssigkeit erkalten, wo der Gehalt an Paraffin sofort auskrystallisirt, worauf das halbreine Eupion davon abgegossen werden kann.

d.) Das Picamar. Dieser Stoff, den Reichenbach (Schw. n. J. VIII. 295. 351) ebenfalls unter den Destillationsproducten der organischen Körper entdeckt hat, ist das bittere Princip des Theers und der brenzlichen Produkte überhaupt, wie denn die Bitterkeit, welche sowohl vegetabilische als thierische Producte, z. B. Suppen, Äpfel, Braten, Zucker annehmen, wenn sie zu stark geröstet werden, oder anbrennen, von Picamar abhängt. Die Darstellung desselben geschieht am leichtesten aus Buchenholztheer, den man aus einer eisernen Retorte destillirt und das Destillat bei langsam steigender Hitze fractionirt, so daß der in der letzten Hälfte übergehende Theil, der das größte specifische Gewicht (0,9 bis 1,15) besitzt, aufgefangen wird. Man darf jedoch nie bis zur völligen Trockne, wobei Verkohlung des Rückstandes eintritt, destilliren. Arbeitet man im Winter oder hat einen Eiskeller zur Verfügung, so thut man wohl, die sämmtlichen Theeröle der größtmöglichsten Kälte auszusetzen und dann in derselben Temperatur von dem reichlich auskrystallisirenden Paraffin durch Leinwand zu trennen. Darauf drängt man durch Destillation die schweren Destillate zusammen, bis diese das größtmöglichst schwerste sp. Gew. erreicht haben. Es ist zweckmäßig, die jetzt etwas dickflüssige, blaßgelbe, äußerst bittere Flüssigkeit nochmals der Kälte auszusetzen, wo wiederum Paraffin auskrystallisiren und sich absetzen lassen wird. Man vermischt darauf die Flüssigkeit mit ihrem 8fachen Gewichte einer Kalilauge

Digitized by Google

von 1,16 spec. Gew. und setzt sie einige Tage lang einer niedern Temperatur aus, wo sich erst auf der Oberfläche der Mischung eine Schicht unreinen paraffinhaltigen Eupions erhebt, dann binnen etwa 24 Stunden die ganze Masse sich mit schönen glänzenden, bald fedrigen, bald blättrigen Krystallen, die Picamarkali sind, anfüllt, die langsam niedersinken. Man läßt der Krystallisation einige Tage Zeit, bringt dann das Ganze auf ein leinenes Tuch, läßt die (vermöge Sauerstoffabsorption durch ein in der Lauge befindliches leicht oxydirbares Princip) schwarzbraun gewordene Lauge abfließen, preßt die Krystalle mittelst einer Ölpresse stark aus, wonach sie als hellbraune, fettig anzufühlende, perlmutterartige Blättchen erscheinen, und verwahrt sie vorläufig, gegen Kohlensäureaufnahme aus der Luft geschützt, auf. Die von den Krystallen abgesonderte Lauge kann man nochmals mit fast ½ Theeröl zusammenrühren, und, mit Hülfe der Winterkälte, noch einmal eine gute Menge Picamarkalikrystalle daraus erhalten. Durch Wiederauflösung der Krystalle in warmer Kalilauge und mehrmaliges Umkrystallisiren wird das Picamarkali gereinigt. Es erscheint dann zwar nie ganz rein, ist daher auch immer noch röthlich gefärbt, doch ist alles Kreosot, Eupion und Paraffin daraus entfernt worden. Es wird nun durch Phosphorsäure oder Salzsäure zersetzt, wobei sich das Picamar als ein bräunlich gefärbtes, klares Öl ausscheidet. Dieses wird 2—3mal (so lange bis es bei Behandlung mit Chlorgas durchaus keine blaue oder nur olivengrüne Farbe mehr entwickelt, sondern bis zur Sättigung damit moderbraun bleibt) mit Wasser destillirt und zuletzt für sich allein über einer Spirituslampe übergezogen, mit der nöthigen Vorsicht, daß keine Bildung neuer empyreumatischer Substanzen erfolgen kann.

Die Reinigung des Picamars von Kreosot läßt sich leicht dadurch bewirken, daß das Kreosotkali in Kalilauge von mittlerer Stärke leicht löslich ist, während das Picamarkali daraus auskrystallisirt. Die Reinigung des Kreosots von Picamar geschieht durch bloße Wasserdestillation, wo das Kreosot mit dem Wasser übergeht, während das Picamar im Rückstand bleibt. Ist das Kreosot übergegangen, so folgt jetzt mit dem Wasser nur wenig Öl, welches dann Pikamar ist. Auch durch Auflösung in Essigsäure und Verdünnung mit Wasser gelingt die Trennung des Kreosots von Pikamar, indem letzteres dabei niederfällt, ersteres gelöst bleibt. Enthält das Pikamar Pittakall (blaues Princip), so ertheilt ihm Chlorgas eine blaue oder bei geringer Menge eine olivengrüne Farbe. — Das Picamar bildet eine dickliche, ölartige, fast farblose, klare und undurchsichtige, fettig sich anfühlende Flüssigkeit, von nicht starkem, aber eigenthümlichem, jedoch nicht unangenehmem Geruch, aber einem so ausnehmenden, unerträglich heftigen bittern Geschmack, wie wenig andere Stoffe, dabei brennend und hierauf kühlend pfeffermünzartig, welche letztere Eigenschaft auf der Zunge noch lange nach schon erloschener bittrer Empfindung fortdauernd und angenehm fühlbar ist. Das spec. G. des Picamars beträgt 1,10; ein Tropfen, auf ungeleimtes Druckpapier gebracht, zieht sich nur langsam ein und verschwindet nach mehreren Tagen ohne sichtbaren Rückstand. Es äußert ein starkes Lichtbrechungs- und nicht geringes Lichtzer-

Digitized by Google

streuungs-Vermögen, steht jedoch hierin dem Schwefelkohlenstoff und dem Kreosot nach. An der Luft nimmt es erst nach längerer Zeit eine jedoch kaum bemerkbare gelbliche Färbung an, erleidet aber sonst keine Veränderung. Bei 16 R. unter 0 gefriert es noch nicht, wird aber bei dieser Temperatur so dickflüssig, daß es beim Umkehren des Gefäßes nicht mehr ausläuft. Es zeigt weder saure noch basische Reaction; bei 216° R. kommt es ins Sieden und läßt sich ruhig siedend ohne Nebel und ohne Rückstand überdestilliren. Bei gewöhnlicher Temperatur kann es mit einem flammenden Körper nicht entzündet werden, brennt aber an einem Dochte helleuchtend wie Öl, und zwar mit ziemlich starkem Rußrauche, der jedoch dem von Kreosot unter gleichen Umständen nachsteht. Es läßt sich, auf einem Platinlöffel erhitzt, entzünden und brennt, wenn es vollkommen rein ist, ohne Rückstand ab. Wasser löst kaum $\frac{1}{1000}$ davon auf, doch ist der bittere Geschmack solcher Lösung recht gut wahrnehmbar. Heißes Wasser löst mehr auf; auch vermag umgekehrt das Picamar ein wenig Wasser aufzunehmen. Alkohol, Äther, fette und ätherische Öle, Essignaphtha, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff und Kreosot mischen sich in jedem Verhältniß mit dem Pikamar; mit Eupion und Paraffin geht es aber keine Verbindung ein; es mischt sich zwar in der Hitze mit Eupion, allein beim Erkalten scheidet es sich wieder aus. Jod, Brom, Schwefel und Phosphor werden von dem Pikamar aufgelöst. Salpetersäure von 1,230 spec. Gew. löst das Pikamar unter Selbsterwärmung zu einer rothbraunen schmierigen Masse auf; rauchende Salpetersäure erhitzt sich damit, rothe Dämpfe ausstoßend, ohne aber Kleesäure zu bilden. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es aufgelöst, von Wasser daraus niedergeschlagen. Von kochender Schwefelsäure wird es zersetzt. Verdünnte Säuren haben wenig Verwandtschaft zum Pikamar; Essigsäure von 1,070 mischt sich schon kalt in jedem Verhältniß mit Pikamar, verträgt jedoch nicht viel Wasserzusatz, ohne daß theilweise Ausscheidung erfolgt. Im Kochen löst es Borarsäure und verschiedene krystallisirte Säuren organischen Ursprungs auf; Goldchlorid wird davon hochblau gefällt; Krystalle von Silbersalpeter, die man hineinlegt, werden sehr schnell davon reducirt. Kampher und Copaivabalsam lösen sich leicht in dem Pikamar auf, desgleichen mehrere Harze als Benzoe, Guajakharz, Sandarak ꝛc.; Cautschuk zergeht darin im Sieden, bei Abkühlung aber sogleich klumpig wieder niederfallend. Zu starren Fetten hat es wenig Verwandtschaft; sie lassen sich zwar, so wie auch das Wachs, damit zusammenschmelzen, scheiden sich aber beim Erkalten wieder aus. Mit Blutwasser vermischt, bildet sich ein pulverförmiger Niederschlag und nicht, wie mit Kreosot, ein zusammenhängender Klumpen. — Mit Alkalien gibt das Pikamar krystallisirbare Verbindungen; das Pikamarkali bildet im reinen Zustande schöne, weiße, luftbeständige Krystalle, die auf feuchtes Curcumäpapier alkalisch reagiren, bei auch nur geringer Verunreinigung nach einiger Zeit an der Luft blau anlaufen und im feuchten oder gelösten Zustande, unter Ausscheidung des Pikamars, von der Kohlensäure der Luft zersetzt werden. In Wasser ist das Pikamarkali unter theilweiser Zersetzung löslich, indem ein großer

Digitized by Google

Theil des Pikamars sich ausscheidet, bei Zusatz schwächerer Kalilösung aber wieder klar gelöst wird. In absolutem Alkohol ist es fast unlöslich, kann daher mit einer kleinen Menge desselben ausgewaschen werden, eine größere Menge desselben bewirkt aber partielle Zersetzung. Wässeriger Alkohol löst es schon kalt in geringer, siedend in reichlicher Menge auf; beim Erkalten fällt es größtentheils wieder nieder. — Das Pikamar zeigt, seine auffallende Bitterkeit abgerechnet, keine auffallende Wirkung auf den Organismus, wirkt auch auf die Haut nicht anders, als gewöhnliches Öl. Neben dem Pikamar enthalten aber die brenzlichen Produkte eine eigenthümliche, farblose, fadenziehende, klebrige, bittre, kratzende und heftiges Brechen erregende, aber noch nicht näher bekannte, indifferente, stickstoffreie Substanz.

e.) Das Pittakall. Unter den Produkten der trocknen Destillation organischer Körper hat Reichenbach (Schw. Journal LXIX. S. 1) einen neuen eigenthümlichen Stoff aufgefunden, der sich durch seine intensiv blaue, dem Indig ähnliche Farbe auszeichnet und den er mit obigem Namen bezeichnete. Sein Daseyn wird entdeckt, wenn man noch nicht gehörig gereinigtes Pikamar in etwa 50 Theilen Alkohol auflöst, und dann einige Tropfen Barytwasser hineinfallen läßt, wo plötzlich die vorher farblose Flüssigkeit eine prachtvolle, hochblaue Farbe annimmt, die nach 5 Minuten indigblau erscheint. Dieselbe Erscheinung erfolgt mit Theeröl, wenn man den in Wasser untersinkenden Theil desselben, der also erst bei schon vorgerückter Destillation des Theers kommt, zuerst mit Kali behandelt, so daß der größte Theil der Säure darin gesättigt wird, das Öl aber noch eine schwach saure Reaction auf Lakmuspapier beibehält, und nun unter Umrühren Barytwasser zusetzt, wo das Öl überall da, wo es von der Luft getroffen wird, eine dunkelblaue, nur etwas unreinere Farbe erhält. Mit den übrigen Alkalien und Erden erfolgt bei gleicher Behandlung diese Erscheinung nicht. Die Farbe ist in diesem Gemenge nicht beständig, sondern geht allmählig in schwarz über; im reinen Zustande erhält sie sich aber unverändert. Reichenbach hat das Pittakall zwar isolirt dargestellt, die Abscheidungsmethode desselben aber noch nicht bekannt gemacht. Es hat im reinen Zustande folgende Eigenschaften: Aus seinen Auflösungen gefällt oder durch Abdampfen erhalten, vereinigt es sich zu einer dunkelblauen, festen, spröden und abfärbenden Masse, vom Aussehen dem Indig gleichend. Durch den Strich erhält es wie Indig und andere dunkelblaue Farben, Metallglanz und sogenanntes Feuer, welches aber schöner als beim Indig hervortritt, und je nach der Reinheit vom Kupferartigen bis zum Messinggelb geht. Ein dünner Überzug davon reflectirt ein gelbes Licht, wie von einer Vergoldung, wird es naß aufgetragen, so ertheilt es Allem, z. B. Papier, Porcellan, herrlichen Goldglanz auf blauem Grunde. Es hat weder Geschmack noch Geruch, ist nicht flüchtig, verändert sich nicht in mäßiger Wärme, in stärkerer Hitze verkohlt es sich ohne ammoniakalischen Geruch, kurz vor der Verkohlung braun, wie Moder werdend, in den es überhaupt übergehen zu können scheint. Von Wasser wird es nicht aufgelöst, vertheilt sich aber darin so fein, daß es sich erst, wenn die Mischung mit

Digitized by Google

Waſſer verdünnt wird, nach einigen Tagen mit dunkelvioletter Farbe abſetzt. Es erleidet weder feucht noch trocken durch den Einfluß des reflectirten Lichts, der Sonnenſtrahlen oder der atmoſphäriſchen Luft eine Veränderung, auch ſelbſt nicht bei Berührung mit Ätzalkalien, die ſelbſt lange Zeit damit gekocht keine Zerſetzung deſſelben veranlaſſen. Gegen Lakmus und Curcumä verhält es ſich indifferent. Schwefelſäure und Salzſäure löſen es, ohne Zerſetzung, mit rothen Nüancirungen auf; Salpeterſäure zerſtört es. Eſſigſäure löſt es mit morgenrother Farbe auf, überſchüſſige reine Alkalien ſtellen die hochblaue Farbe wieder her. Aus den Auflöſungen in Säuren wird es durch Alkalien in Flocken ausgeſchieden, die aber nur unter dem Mikroſkop in feinen Nadeln kryſtalliſirt erſcheinen. In verdünnter Eſſigſäure aufgelöſt, reicht der bloße Duft des Ammoniaks hin, ſein Hochblau wieder herzuſtellen, ſo daß es ein, das Lakmus an Empfindlichkeit weit übertreffendes, Reagens gegen Alkalien abgibt. Alkohol, Äther und Eupion haben auf das Pittakall keine Einwirkung. Es zeigt in ſtarkem Maaße das Verhalten anderer Pigmente gegen die Metallſalze, ſich mit den Oxyden derſelben zu verbinden und ſie daraus zu fällen; es kann ſowohl mit Thonerde als mit Zinnoxyd auf Baumwolle und Leinen übergetragen werden, wo es ein ſo dauerhaftes Blau gibt, daß es dem Einfluß von Licht, Waſſer, Seife, Ammoniak, Wein und Urin widerſteht.

f.) Das Kapnomor. Es kommt nach Reichenbach (Journ. für prakt. Ch. 1. S. 1) in allen Arten Theer in verhältnißmäßig bedeutender Menge vor, ſcheint ſogar den vorwaltenden Beſtandtheil davon zu bilden und unterſcheidet ſich vom Kreoſot und Pikamar durch den Geſchmack, Unauflöslichkeit in Alkalien, Schwerauflöslichkeit in Eſſigſäure, Auflöſung des Cautſchuks; von Eupion durch ſein ſpec. Gew., Siedpunkt, rußendes Brennen, Löslichkeit in Schwefelſäure, Zerſtörbarkeit durch Salpeterſäure, Löſung der Pflanzenbaſen u. ſ. w. Man nimmt, um es darzuſtellen, das ſchwere ölige Deſtillat des Theers, ſcheidet durch kohlenſ. Kali die Eſſigſäure von demſelben, trennt das Öl und mengt es nun unter fleißigem Schütteln mit kalter Ätzlauge von 1,20 ſpec. Gew., läßt die Löſung in der Wärme klären, entfernt Alles, was ſich nicht aufgelöſt hat und bei Behandlung mit neuer Lauge unlöslich bleibt, aus der Arbeit, kocht die klare Flüſſigkeit kurze Zeit an der Luft und zerſetzt ſie nach dem Erkalten durch in etwas Überſchuß zugeſetzte verdünnte Schwefelſäure. Das in reichlicher Menge frei werdende, ſchwarzbraune Öl bringt man noch heiß in eine Retorte, ſetzt ſo viel Kalilauge zu, bis die Miſchung beim Umſchütteln alkaliſch reagirt und deſtillirt, jedoch nicht bis zur Trockniß, ab. Das klar und blaßfarbige ölige Deſtillat wird nun wieder in Kalilauge aufgelöſt und damit auf die vorhergehende Weiſe verfahren, indem man die Auflöſung bis ans Sieden erhitzt, dann mit Schwefelſäure zerſetzt, mit Kali entſäuert und darüber abdeſtillirt. Man wiederholt dieſe Arbeit drei- bis viermal, unter Anwendung einer immer ſchwächern Lauge. Jedesmal, außer zuletzt, wird ein Theil des Öls ſich mit dem Kali nicht verbinden und ungelöſt bleiben, das letzte, von den ſchwächſten alkaliſchen Laugen nicht aufgelöſte Öl, höchſtens noch das vorletzte, iſt das erzielte, wel-

Digitized by Google

ches das Kapnomor im wenigsten unreinen Zustande enthält. Bis hieher ist die Arbeit der Hauptsache nach der Kreosotbereitung gefolgt, nun aber entfernt sie sich davon, indem man die vorzüglich Kreosot haltenden Laugenlösungen verläßt und das Öl, was diese nicht auflösten und dem Hauptbestandtheil nach aus Kapnomor besteht, weiter bearbeitet. Um dasselbe von einem Rückhalt an Kreosot zu befreien, muß es zuerst aufs neue mit concentrirter Ätzlauge versetzt und stark geschüttelt, dann geklärt, von der Lauge abgenommen und destillirt werden. (Diese Lauge gibt durch Zersetzung mit Schwefelsäure Kreosot). Das jetzt farblose Destillat mischt man vorsichtig und allmählig unter Umrühren mit einer dem Maaße nach gleichen Menge rauchendem Vitriolöl, wo sich alles ohne Trübung und ohne Absonderung von Empion auflösen muß. Die schwefelsaure Auflösung wird nach dem Erkalten mit der doppelten Menge Wasser versetzt, wodurch sie sich unter Erwärmung trübt und nach der Klärung eine kleine Menge Öl ausscheidet, das aufschwimmt, abgenommen und entfernt werden muß. Darauf neutralisirt man die Mischung mit Ammoniak, läßt sie ruhig sich klären, schöpft das wenige sich ausscheidende Öl ab, und bringt sie klar in eine Glasretorte zum Destilliren. Das zuerst übergehende ammoniakalische Wasser, nebst einer kleinen Menge Öl wird beseitigt, worauf fast reines Wasser folgt, und erst zuletzt bei verstärkter Hitze und beginnender Trockenheit des Rückstandes, das an das Ammoniaksalz fest gebundene Öl (unreines Kapnomor) folgt. Dasselbe ist nun auf dieselbe Weise wieder mit Vitriolöl u. s. w. wie oben zu behandeln und das nach Beseitigung der ammoniakalischen Flüssigkeit, welche kein aufschwimmendes Öl mehr enthält, zuletzt erhaltene Destillat mit etwas Kalilauge zu waschen und 1—2mal mit Wasser bei schwacher Siedhitze überzuziehen, mit der Vorsicht, daß man das Destillat fractionirt, und die Arbeit beendigt, wenn das übergehende Öl ein spec. Gew. von 0,98 zu erreichen und in der Siedhitze bei 185° C. überzugehen anfängt; wobei in der Retorte ein mit etwas Fremdartigem verunreinigter, kleiner Ölrest zurückbleibt. Um das Kapnomor völlig rein zu erhalten, digerirt man es schlüßlich mit mehrmals erneuertem, frischgeschmolzenem Chlorcalcium und rektifizirt es über der Alkoholllampe. So gereinigt darf es jetzt, mit Salzsäure im Überschuße versetzt, keine blaue Färbung mehr annehmen, sondern muß unverändert bleiben, auch einen reinen, angenehmen, gewürzhaften Geruch besitzen. Das Kapnomor ist eine durchsichtige, wasserklare, farblose, ölartige Flüssigkeit, von eben so großem Lichtbrechungsvermögen, als Kreosot, daher in geschliffenen Glasgefäßen beständig sehr lebhaft und schön irisirend, von nicht besonders starkem, aber angenehmem, beim Zerreiben auf der Hand gewürzhaftem, dem Ingwer oder Rum ähnlichem Geruch, anfangs kaum merklichem, nach einigen Minuten aber unerträglich beißendem Geschmack und 0,97 spec. Gew.; nicht fettig anzufühlen; Nichtleiter der Electricität; weder sauer noch basisch reagirend und bei gewöhnlicher Temperatur an Consistenz dem Wasser gleichend. Auf Papier macht es Fettflecken, welche an der Luft allmählig von selbst verschwinden, verdunstet auch, als Tropfen auf eine Glasplatte gebracht, gänzlich ohne

Digitized by Google

Hinterlaſſung einer Spur. An der Luft erleidet es ſelbſt in der Siedhitze keine Veränderung, kommt bei 185° ins Sieden und geht anfangs langſam, bei raſchem Sieden aber ſchnell und leicht in die Vorlage über, entzündet ſich nur mittelſt eines Dochtes durch einen flammenden Körper, oder beim Erhitzen auf dem Platinlöffel und verbrennt mit ſtark rußender Flamme ohne Rückſtand. Waſſer nimmt kalt nur äußerſt wenig, kochend mehr davon auf, ſo daß ſich das Waſſer beim Erkalten von dem wieder frei gewordenen Öl ſtark trübt. Mit abſolutem Alkohol und Äther miſcht es ſich in allen Verhältniſſen, löſt ſich auch reichlich in gewöhnlichem Alkohol auf, daraus erſt durch viel Waſſerzuſatz ſich abſcheidend. Ebenſo wie zum Alkohol verhält es ſich zu Eſſignaphthä, Pikamar, Eupion, Steinöl, Schwefelkohlenſtoff, Fuſelöl, Mandelöl, deren etwanniger Waſſergehalt, wie dieß auch bei ſeiner Auflöſung in Äther der Fall iſt, hiebei ausgeſchieden wird. Mit Terpentinöl, Kreoſot, Meſit miſcht es ſich in jedem Verhältniß ohne Waſſerausſcheidung. Brom verwandelt es unter Erhitzung und Aufbrauſen in Bromwaſſerſtoffſäure und in eine ölige, dem Bromal ähnliche Subſtanz; Chlor ohne Erhitzung in eine dickflüſſige, ſchwere, ölige Subſtanz, unter Entſtehung von Salzſäure. Jod löſt ſich darin ſchon kalt mit brauner Farbe auf, ohne daß eine Exploſion entſteht, auch entzieht das Kapnomor dem Jodwaſſer ſein Jod. Phosphor und Schwefel werden von demſelben in der Kälte ſchon in bedeutender Menge aufgelöſt; die in der Wärme bereitete Auflöſung läßt beim Erkalten wieder einen Antheil Phosphor und Schwefel ausſcheiden. Durch Salpeterſäure von 1,23 ſpec. Gew. wird es dunkelbraun, mit einer Säure von 1,45 erhitzt es ſich und nimmt zuerſt eine grüne, dann braune Farbe an, mit ganz concentrirter Säure wird es unter heftigem Aufbrauſen und Braunfärbung zerſetzt und dadurch ein neuer kryſtalliniſcher Körper nebſt Kohlenſtickſtoffſäure und viel Kleeſäure gebildet. In kalter Schwefelſäure löſt es ſich unverändert auf, die Auflöſung iſt purpurroth, und wird beim Sieden ſchwarz und verkohlt. Salzſäure wirkt auf das Kapnomor nicht merklich ein. Wäſſerige organiſche Säuren reagiren nicht darauf, doch löſt es Eſſigſäure beim Sieden in ſolcher Menge auf, daß ſich die Säure beim Erkalten trübt. Die kryſtalliſirte Kleeſäure, Bernſteinſäure, Kohlenſtickſtoffſ. und Fettſäuren löſen ſich in der Wärme ziemlich reichlich in Kapnomor auf, die Löſungen laſſen aber die Säuren zum Theil in Kryſtallen, zum Theil als Gelée fallen. Kalium entwickelt aus dem Kapnomor einige Gasblaſen, indem ſich braune Flocken abſetzen, doch geht ſelbſt beim Sieden dieſe Zerſetzung nicht raſch von ſtatten. Das Kapnomor iſt demnach oxygenhaltig. Alkalien äußern weder in trocknem noch aufgelöſtem Zuſtande auf Kapnomor auflöſende Kräfte, ſelbſt nicht beim Sieden; nur nach einem längern Zeitraum ſcheiden ſich einige braune Flocken ab. Im unreinen Zuſtande wird es aber durch Vermittelung der das Kapnomor begleitenden Körper in der Ätzlauge aufgelöſt. Die meiſten Salze werden von dem Kapnomor kalt nicht angegriffen, mehrere aber davon im Sieden aufgelöſt und manchmal geht das Kapnomor, ähnlich dem Kreoſot, in Salzverbindungen ein. Wenn man Löſungen deſſelben in Schwefelſäure mit concentrirter Ätzlauge neutraliſirt, ſo

Digitized by Google

bildet sich ein Niederschlag von saurem, schwefelsaurem Kali mit Kapnomor. Es löst Kampher, Naphthalin, Paraffin, Stearin, Cholesterin, Cetin, Myricin und mehrere Harze auf. Cautschuk schwillt darin in der Kälte außerordentlich auf, wird aber erst beim Erhitzen vollständig aufgelöst. Breitet man die Auflösung auf einen festen Körper, etwa einer Glasplatte aus und erwärmt sie, so entweicht das Kapnomor und das Cautschuk erscheint mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften ganz rein auf dem Glase. Ist das Kapnomor nicht ganz rein gewesen, so bleibt das Cautschuk klebrig zurück. Im heißen Zustande verträgt diese Verbindung die Zumischung einer beträchtlichen Menge Alkohol, ohne sich zu trüben. Es löst in der Hitze noch mehrere Alkaloide auf.

g.) Der Holzgeist, Methylal, Methylenbihydrat ist ein Produkt der trocknen Destillation des Holzes und wird von Dumas und Peligot (Journ. f. prakt. Ch. III. 7. S. 369) als ein doppeltes Hydrat eines hypothetischen Radikals, Methylen genannt (aus 2 At. Kohlenst. und 4 At. Wasserst. bestehend), angesehen, so daß dieser Ansicht nach der Holzgeist in seiner Zusammensetzung den Namen eines neuen Alkohols in der That verdient. Er wird erhalten, wenn man bei der Destillation des Holzes, die wässerigen Theile von dem ungelösten Theer decantirt, die Flüssigkeit dann destillirt, das zuerst übergehende, Holzgeist haltende Zehntheil für sich sammelt, und den so gewonnenen noch mit einem Brenzöl, essigsaurem Ammoniak und einer an der Luft sich leicht bräunenden Substanz verunreinigten rohen Holzgeist weiter reinigt. Diese Reinigung geschieht nach Dumas (Journ. f. prakt. Ch. III. 7. S. 369) durch Destillation über frisch gebranntem Kalk, nach Kanne dagegen (Annal. d. Pharm. XIX. S. 164) vollständiger und leichter auf die Weise, daß man den rohen Holzgeist mit Chlorcalcium sättigt, destillirt und den überdestillirenden mit Öl verunreinigten Holzgeistüberschuß so lange besonders auffängt, als die Destillation bei der Temperatur des Wasserbades fortgeht; hierauf bringt man eine dem angewendeten Holzgeist gleiche Menge Wasser in die Retorte und destillirt weiter, wo der aus der Chlorcalciumverbindung abgeschiedene Holzgeist frei von Öl übergeht. Das Chlorcalcium löst sich sehr leicht in Holzgeist und zwar bei Behandlung größerer Mengen unter solcher Wärmeentwicklung, daß die Flüssigkeit ihren Kochpunkt erreicht. Beim Erkalten scheidet eine Verbindung von Holzgeist und Chlorcalcium in glänzenden, langen, sechsseitigen Tafeln aus, welche Verbindung erst weit über dem Siedpunkt des Wassers zersetzt wird. Der so gereinigte Holzgeist wird nun durch zweimalige Rectification über gebranntem Kalk von dem ihm noch anhängendem Wasser befreit, wo er nun eine sehr leichtflüssige, farblose Flüssigkeit darstellt, von eigenthümlichem, aromatischem und zugleich der Essignaphtha ähnlichem Geruch und beißendem Geschmack, die an der Luft sich nicht färbt, weder saure noch basische Eigenschaften besitzt, mit einer dem Alkohol ähnlichen Flamme verbrennt, bei + 66 C. ins Sieden geräth und deren Dampf ein spec. Gew. = 1,120 besitzt. Chlor selbst bei Sonnenlicht wenig darauf wirkend, bildet doch damit nach einiger Zeit 2 verschiedene flüssige Produkte, deren eines sich mit Ammoniak zu einem krystallisirbaren Körper

Digitized by Google

verbindet. Durch Destillation des Holzgeistes mit Bleichkalk entsteht sehr leicht Chloroform. Durch Platinschwarz wird er zu Ameisensäure oxydirt, indem er 4 At. Wasserstoff verliert und dafür 2 At. Sauerstoff erhält. Wird der Holzgeist tropfenweis auf Platinschwarz gegossen, so fängt letzteres an zu glühen und der Holzgeist entzündet sich. Säuren wirken eigenthümlich auf denselben. Verdünnte käufliche Salpetersäure läßt sich mit Holzgeist destilliren und zeigt erst am Ende der Destillation einige Einwirkung auf ihn; dagegen eine concentrirte Salpetersäure ziemlich lebhaft auf ihn einwirkt, und unter Entwicklung von salpetriger Säure, Ameisens. damit erzeugt. Gegen Kali und Natrum verhält er sich wie Alkohol. Mit Baryterde erhitzt sich der Holzgeist stark und erstere wird aufgelöst; die Auflösung destillirt, gibt ein Destillat, das dem Holzgeist nicht mehr ähnlich ist. Gegen Salze verhält er sich ebenfalls wie Alkohol; er fällt die schwefelsauren Salze aus ihren wässerigen Lösungen. Mit salpeters. Quecksilberoxydul darf reiner Holzgeist keinen schwarzen Niederschlag geben. Behandelt man ihn ebenso wie Alkohol, um Knallsilber darzustellen, so erhält man ebenfalls Knallsilber, aber weniger und ohne lebhafte Einwirkung. Harze löst er leicht auf und scheint sich wegen seiner Leichtflüssigkeit zur Firnißbereitung besser zu eignen, als Alkohol; überhaupt ist er für sauerstoffreichere Körper ein besseres Auflösungsmittel als Alkohol. Der Holzgeist besteht aus 2 At. Kohlenstoff, 8 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff und läßt sich auch als eine Verbindung aus 1 At. Methylen (2 At. Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff) mit 2 At. Wasser ansehen.

Der Holzgeist bildet unter Verlust eines Atomes Wasser eine dem Äther analoge Substanz. Diese Umwandlung erfährt er, wenn man 1 Th. desselben mit 4 Theilen Vitriolöl destillirt, wo das Gemenge aufbraust, sich bräunt, zuletzt schwarz wird und sich der Äther (Methylenhydrat, Holzäther) gasförmig entwickelt. Man befreit denselben von dem sich anfangs mit entbindenden kohlensauren und schwefligsauren Gas durch einige Stückchen Kalihydrat. Das Methylenhydratgas wird bei — 16° noch nicht flüssig, riecht ätherartig und brennt mit blauer Flamme wie Alkohol. Wasser nimmt bei 18° sein 37faches Volumen davon auf, Alkohol und Holzgeist noch mehr; auch Schwefelsäure verschluckt davon, gibt es aber durch Verdünnung mit Wasser wieder ab. Kanne stellte das wässerige Methylenhydrat auf die Weise dar, daß er das sich aus einem Gemenge von gleichen Theilen Holzgeist und Vitriolöl entbindende Gas zuerst durch Kalkmilch streichen ließ und dann in eine unten zugeschmolzene und mit ausgekochtem Wasser angefüllte Röhre leitete. Das Gas wurde von dem W. reichlich aufgelöst und eine angenehm aromatisch schmeckende Auflösung erhalten, die beim Erwärmen Methylenäthergas entwickelte. Der Methylenäther besteht aus 2 At. Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff, oder aus gleichen Atomen Methylen und Wasser, ist also einfach Methylenhydrat. — Das Methylen bildet in Verbindung mit Salzsäure eine der leichten Salznaphtha ähnliche Substanz, die als Gas erscheint, wenn Kochsalz, Vitriolöl und Holzgeist zusammen in einer Retorte erhitzt werden. Dieses salzsaure Methylengas ist

Digitized by Google

farblos, nach Äther riechend, von zuckerartigem Geschmack, bei — 18° noch nicht flüssig werdend, mit weißer, grünrandiger Flamme verbrennend, und beim Hindurchleiten durch eine glühende Porcellanröhre in Salzsäure, Kohle und in ein kohlenhaltiges Gas zerfallend. Es reagirt nicht auf Silberauflösung, hat ein spec. Gewicht von 1,7406 und wird von Wasser verschluckt, welches das 2,8fache Volumen davon aufnimmt. — Die Sauerstoffs. geben mit Holzgeist theils neutrale, salzartige, den Ätherarten entsprechende Verbindungen, theils Säuren. Die erstern bestehen alle aus 1 At. Methylen, 1 At. Wasser und 1 At. Säure. Schwefelsaures Methylen bildet sich bei Destillation von 1 Th. Holzgeist mit 8—10 Th. Vitriolöl, und erscheint als eine ölige, noch mit einer andern methylenhaltigen Verbindung gemengte Flüssigkeit. Durch Schütteln mit etwas Wasser und nachheriges Rectifiziren über Ätzbaryt gereinigt, besitzt das schwefelsaure Methylen ein sp. Gew. von 1,324, riecht knoblauchartig, läßt sich ohne Veränderung destilliren und wird von kochendem Wasser schnell in Schwefelmethylensäure und Holzgeist zersetzt. Durch aufgelöste Alkalien erfolgt unter starker Wärmeentwicklung Zersetzung in schwefelmethylensaures Kali und Holzgeist. Die alkalischen Schwefelmetalle erzeugen damit flüssige, fürchterlich stinkende Körper, die dem Mercaptan analog sind. — Durch directe Einwirkung der Salpetersäure auf Holzgeist erfolgt Bildung von Ameisensäure unter Entstehung salpetriger Säure. Ein salpetersaures Methylen bildet sich aber, wenn man in einer großen tubulirten Retorte, welche mit einer ebenfalls tubulirten Vorlage versehen ist, die mit einer durch eine Frostmischung kalt gehaltenen Flasche mit Salzwasser und einer die Gase ins Kamin führenden Röhre in Verbindung steht, 3 Theile Salpeter, 2 Th. Vitriolöl und 1 Th. Holzgeist auf einander wirken läßt. Durch die hierbei entstehende Hitze bildet sich, neben wenig rothen Dämpfen, viel ätherartiger, sich zum Theil in der Vorlage, zum Theil in der erkälteten Flasche ansammelnder Dampf. Nach beendigter Einwirkung gießt man die Flüssigkeit der Vorlage in die Flasche, auf deren Boden sich die gebildete Verbindung ansammelt. Man reinigt sie durch Decantation und wiederholte Destillation im Wasserbade mit Bleiglätte und Chlorcalcium. Das so erhaltene Produkt ist ein Gemenge von 2 verschiedenen Ätherarten, wovon die eine, nach Blausäure riechende, bei 60°, die andere bei 66° kocht, den größeren Theil ausmacht und salpetersaures Methylen ist. Dieses ist farblos, dünnflüssig, von schwachem, ätherartigem Geruch, 1,182 sp. Gew., vollkommen neutral, lebhaft mit gelber Flamme brennend; in einer nicht über 120 erhitzten Glasröhre mit Heftigkeit und nicht ohne Gefahr zu Salpetergas, Kohlens. und Wasser detonirend; in Wasser wenig, in Alkohol und Holzgeist leicht löslich; durch alkoholische Kalilauge in der Wärme rasch zersetzbar und in Salpeterkrystalle zum Theil zu verwandeln. — Das Methylen bildet ferner mit Sauerkleesäure, kleesaures Methylen; mit Essigsäure das essigsaure Methylen, das einen der Essignaphtha ähnlichen Geruch besitzt; mit Benzoesäure das benzoesaure Methylen und mit Chlorkohlenoxyd Chlorkohlenoxyd-Methylen. —

Digitized by Google

Schwefelmethylensäure wird beim Zusammentreffen von concentrirter Schwefelsäure mit Holzgeist gebildet und zuweilen schon durch freiwillige Verdunstung in Krystallen erhalten; am vortheilhaftesten aber durch Fällen einer schwefels. Methylen-Baryt-Lösung mit Schwefelsäure und Verdunsten des Filtrats in luftleerem Raume bereitet. Die Schwefelmethylensäure erscheint in weißen, sehr sauren, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslichen Nadeln, und liefert mit allen Basen zum Theil krystallinische, lösliche Doppelsalze; die alkalischen Salze geben bei Zersetzung durch Wärme neutrales schwefels. Methylen. Das Kalisalz krystallisirt in perlmutterartigen Blättchen, das Kalksalz ist zerfließlich, das Barytsalz krystallisirt leicht und regelmäßig. Die Darstellung des letztern Salzes, welches dem schwefelweinsauren Baryt analog ist, geschieht, indem man die durch Zusammenmischen von 1 Theil Holzgeist mit 2 Th. Vitriolöl gebildete Schwefelmethylensäure mit Wasser verdünnt, mit Barytüberschuß behandelt, filtrirt, den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure ausfällt, wieder filtrirt, im Wasserbade abdampft, in einer in gebrannten Kalk gestellten Schale durch Erkalten krystallisirt und die Mutterlauge ebenso behandelt. Der schwefelmethylensaure Baryt bildet farblose, vollkommen durchsichtige, 4seitige Blättchen von erfrischendem, kühlendem Geschmack, die an der Luft und noch rascher im luftleeren Raume effloresciren, in der Wärme zwar ebenfalls effloresciren, aber später und ohne zu schmelzen, und bei größerer Hitze in schwefelige Säure, Wasser, brennbares Gas, neutrales schwefelsaures Methylen und schwefelsauren Baryt zerfetzt werden. Das Salz ist aus 1 At. Schwefelmethylensäure, 1 At. Baryterde und 2 At. Wasser zusammengesetzt. — Sulfomethylan bestehend aus 1 At. wasserfreiem schwefels. Ammoniak und 1 At. neutralem, wasserleerem, schwefels. Methylen, oder 1 At. wässerig schwefels. Methylen und 1 At. Sulfamid, wird beim Durchleiten von trocknem Ammoniakgas durch reines schwefels. Methylen unter starker Erhitzung und Bildung einer reichen, krystallinischen Masse, in schönen, aber schnell zerfließenden und schwer aufzubewahrenden Krystallen erhalten. Oxamethylan entsteht, wenn man trocknes Ammoniakgas in sauerkleesaures Methylen leitet und ist eine weiße, krystallinische Masse, welche aus der Auflösung in Alkohol in perlmutterglänzenden Würfeln krystallisirt. Aus 2 At. sauerkleesaurem Methylen (8 Kohlenstoff, 12 Wasserstoff, 8 Sauerstoff) und 1 At. Ammoniak (2 Stickst., 6 Wasserst.) entstehen genau 1 At. Oxamethylan (6 At. Kohlenstoff, 10 Wasserst., 2 Stickst., 6 Sauerst.) und 1 At. Holzgeist (2 Kohlenst., 8 Wasserst., 2 Sauerstoff). Urethylan erzeugt sich unter Erhitzung, wenn man trocknes Ammoniakgas in Chlorkohlenoxydmethylen leitet, mit Salmiak, und stellt eine in Nadeln krystallisirbare, zerfließliche Masse dar.

Die bereits oben erwähnte Verbindung aus Holzgeist und Chlorcalcium (Chlorcalcium-Holzgeist) bildet breite, sechsseitige Tafeln, welche über Schwefelsäure völlig trocken erhalten werden können, an der Luft aber unter Aufnahme von Wasser und Entbindung von Holzgeist zerfließen. Diese Verbindung ist aus 2 At. Holzgeist und 1 At. Chlorcalcium zusammengesetzt. —

Digitized by Google

Das den Holzgeist begleitende Öl, welches bei den wiederholten Rectificationen des Holzgeistes in geringer Menge erhalten wird, ist farblos, färbt sich aber an der Luft und am Lichte unter Aufnahme von Sauerstoff. Es riecht aromatisch und harzartig. Der Kochpunkt liegt ziemlich hoch, doch geht das Öl mit den Holzgeistdämpfen schon bei der Temperatur des Wasserbades über. Das Öl schwimmt auf jeder Mischung von Wasser und Holzgeist, von der es nur in geringer Menge gelöst wird. Durch Destillation läßt es sich von Wasser und Holzgeist befreien. Zuletzt geht nur das reine Öl über und hinterläßt einen schwarzen, harzigen Rückstand. Kanne fand es zusammengesetzt aus 20 At. Kohlenstoff, 30 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff.

Durch Einwirkung des Chlorgases auf den Holzgeist, wobei Salzsäureentwicklung und schwache Explosion erfolgt, entstehen zwei Flüssigkeiten, eine leichtflüssige, von freier Salzsäure stark saure, und eine dickflüssige, von Kohle leicht gefärbte. Letztere scheint fast von demselben spec. Gewicht wie Schwefels. zu seyn, schmeckt sauer und beißend, röthet Lakmus, besitzt einen sehr hohen Kochpunkt, destillirt aber mit Wasser sehr rasch, jedoch allein und gewöhnlich mit Hinterlassung eines dunkelgefärbten Rückstandes und unter Freiwerden von etwas Salzsäure über. Sie besteht aus 6 At. Kohlenstoff, 6 At. Chlor, 4 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff. Außer dieser Verbindung, wird außer einer neuen, leicht kochenden, dem Chloroform ähnlichen, aber durch den Geruch verschiedenen Chlorverbindung, eine besondere Säure gebildet, welche reduzirende Eigenschaften besitzt, wie die Ameisensäure und vielleicht mit dieser identisch ist. — Wenn man ein Gemisch von 2 Unzen Braunstein, 2 Unzen Holzgeist, 3 Unzen Vitriolöl und 3 Unzen Wasser in einer Retorte im Wasserbade allmählig erhitzt, dann sobald die Masse zu schäumen anfängt, das Feuer entfernt, wo die einmal begonnene Destillation fast von selbst vor sich geht und nur, wenn das Aufkochen sich vermindert, durch gelinde Wärme unterstützt zu werden braucht, und die Destillation so lange fortsetzt, als noch bei 100 C. etwas übergeht, so erhält man in der Vorlage ein Destillat, das aus Aldehyd, einer neuen eigenthümlichen, Formal genannten Flüssigkeit und Holzgeist zusammengesetzt ist. Man rectifizirt dasselbe aus dem Sandbade, wo der Siedpunkt von 40° allmählig auf 70 bis 80° steigt; und sammelt die bei verschiedenen Temperat. übergehenden Flüssigkeiten getrennt. Im ersten Theile befindet sich Aldehyd, vorzüglich aber Formal. Die bei 60—65° kochenden Flüssigkeiten enthalten dagegen bloß Holzgeist. — Das Formal ist farblos, riecht durchdringend, aber angenehm aromatisch, läßt sich mit Wasser in jedem Verhältniß mischen, aber durch Chlorcalcium wieder abscheiden, jedoch nicht vollständig; kommt es mit Kali in Berührung, so bildet sich Holzgeist und ameisensaures Kali. Es besteht aus 4 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff. Kanne betrachtet das Formal als bestehend aus 3 At. Methylenäther und 1 At. Ameisensäure. Die Ameisensäure selbst aber ist nach ihm aus einem eigenthümlichen Radikal, Formyl (2 At. Kohlenst., 2 At. Wasserstoff), und 3 At. Sauerstoff zusammengesetzt. — Ein von Liebig (Annal. d. Ph. V.

Digitized by Google

S. 25) dargestellter Holzgeist, der von dem hier beschriebenen etwas abweicht, ist aus 2 At. Kohlenst., 5 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzt. Scanlan (Ann. d. Ph. XIX. S. 288) hat einen neuen Holzgeist gefunden, welcher flüchtiger als der gewöhnliche ist. Nach Kanne's Versuchen besteht derselbe fast aus lauter Aldehyd. Leitet man Ammoniakgas hinein und läßt an der Luft verdampfen, so erhält man viel regelmäßige, durchsichtige Krystalle von Aldehydammoniak. Außer dem Aldehyd ist noch eine Flüssigkeit darin, welche mit Liebig's Holzgeist identisch zu seyn scheint.

h.) Der Mesit wurde von Reichenbach (Schw. Journ. LXIX. S. 176) nicht nur in gewöhnlichem Holztheer, sondern auch im Steinkohlentheer und Thiertheer aufgefunden und von ihm mit dem Essiggeist übereinstimmend erklärt. Es ist jedoch nach Berzelius (Jahresb. 14. S. 362) wahrscheinlicher, daß der Mesit ein eigenthümlicher Körper sey, der nichts mit dem Essiggeist und dem Holzgeist zu thun hat. Er wird in Verbindung mit einer sehr leichten, blaßgelben, öligen Flüssigkeit durch Destillation des Buchenholztheers bei möglichst geringer, nur zur Übertreibung der allerflüchtigsten eben hinreichenden Wärme erhalten. Das erhaltene saure Destillat wird mit trockenem kohlens. Kali gesättigt, wobei sich noch mehr Öl ausscheidet, noch einmal destillirt, das noch vor Eintritt des Siedens übergehende Öl, so wie das Sieden eintritt, abgenommen, mit zerfallenem Kalk angerührt und nochmals überzogen, um Kreosot, Pikamar und gelbfärbende Materie abzuscheiden. Das nun farblos gewordene ölige Destillat befreit man durch Schütteln mit der 15fachen Menge Wasser vom Eupion und einer andern öligen Substanz, die sich auf die Oberfläche begeben, während sich der Mesit in dem Wasser auflöst und daraus durch Destillation bei sehr gelinder Wärme im Wasserbade wieder erhalten wird. Durch so lange fortgesetzte Behandlung mit Chlorcalcium, als dieses noch feucht wird, und nachherige Destillation über eine kleine Menge frischen Chlorcalciums erhält man den Mesit im reinen Zustande. Er stellt dann eine farblose, sehr dünnflüssige Flüssigkeit dar, von aromatischem, angenehm spiritnösem Geruch, etwas kühlendem und brennendem Geschmack und 0,805 spec. Gewicht. Sein Siedpunkt fällt bei 62° C., ist bei Annäherung einer Flamme leicht entzündlich, mit gelblicher leuchtender Flamme ohne Rückstand verbrennend, in Wasser, Äther und Alkohol leicht auflöslich, sich auch mit fetten und ätherischen Ölen leicht mischend und Wachs, Harze, mehrere Alkaloide, einige Mittel- und Metallsalze auflösend. Mit Chlor vereinigt er sich leicht zu einer in Wasser nicht löslichen Verbindung, die farblos und klar ist und einen äußerst reizenden Geruch hat. Seine wässerige Lösung entfärbt Bromwasser, Jodwasser, mangansaures Kali und wird von einer concentrirten Kalilauge in oben aufschwimmenden Mesit und Wasser zerlegt, was mit Chlorcalcium nicht erfolgt. Er oxydirt Kalium ziemlich rasch. Nach Liebig (Ann. d. Ph. X. 313) unterscheidet sich der Mesit von dem Essiggeist auch dadurch, daß letzterer in allen Verhältnissen, jener in zwei Theilen Wasser löslich ist, und daß des letztern Siedpunkt bei 55 C., des erstern dagegen bei 62° fällt.

Digitized by Google

i.) Der Essiggeist, brenzlicher Essigäther (Spiritus pyro-aceticus) dessen schon S. 16 gedacht worden ist, wurde schon von Becher entdeckt, in neuester Zeit aber vorzüglich von Liebig (Annal. d. Pharm. I. 225) näher untersucht. Er ist, so wie er durch trockne Destillation von wasserfreiem Bleizucker erhalten wird, ein wenig gefärbtes Liquidum, welches sauer reagirt und sehr flüchtig ist. Er enthält ein ihm hartnäckig anhängendes Brandöl und Essigsäure, von welchen er durch Vermischen mit einem gleichen Volumen Wasser und Abdestilliren von demselben im Wasserbade befreit wird, indem man dieß so oft wiederholt, als man bemerkt, daß er auf dem in der Retorte zurückbleibenden Wasser Öl zurücklässt, und bis das Destillat nicht mehr sauer reagirt. Um den Essiggeist von Wasser zu befreien, bringt man ihn in einem gewöhnlichen Stopfenglas über Stücke von geglühtem Chlorcalcium, so daß die Flüssigkeit diese kaum bedeckt, gießt sie nach einigen Tagen ab, und rectifizirt sie über eine neue Quantität dieses Salzes. So gereinigt stellt der Essiggeist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch dar, der weder dem von Alkohol noch von Äther gleicht, aber an den von Essignaphtha erinnert. Sein Geschmack ist brennend und schwer zu beschreiben, sein sp. Gew. ist bei 18° C. 0,7921 und sein unveränderlicher Siedpunkt 55,6° C. An der Luft bleibt er unveränderlich, ist leicht entzündlich, mit heller, leuchtender Flamme verbrennend, ohne Essigsäure dabei zu erzeugen. In Wasser, Alkohol und Äther ist er in allen Verhältnissen auflöslich, wird von Alkalien nicht verändert, aber von Kalihydrat, in hinreichender Menge zugesetzt, aus seiner wässerigen Auflösung abgeschieden; er kann daher durch Alkalien von anhängender Essigsäure befreit werden. Am meisten Ähnlichkeit hat der Essiggeist mit dem Alkohol, von dem er sich jedoch dadurch unterscheidet, daß er mehrere Salze, welche in letzterem auflöslich sind, nicht auflöst, wie z. B. Chlorkalium und Kalihydrat. Mit Vitriolöl gibt er zwar keinen Äther, erhitzt sich aber damit und bildet dann, bei Sättigung mit kohlensaurem Baryt, ein dem schwefelweinsauren Salz analoges, lösliches Salz. Der Essiggeist absorbirt viel Chlorgas, ohne sich zu trüben. Enthält er Wasser, so scheidet sich ein ölartiger Körper ab. Mit Chlorgas bei + 50 gesättigt, entweicht Salzsäuregas und es bleibt ein ölähnlicher Körper zurück, der dem Chloräther ähnlich, aber so durchdringend riecht, daß er die Augen zu Thränen reizt und fast alle Besinnung benimmt. Der Essiggeist ist zusammengesetzt aus 3 At. Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff, 1 At. Sauerstoff.

k.) Cedriret, ein ebenfalls von Reichenbach in den Produkten der trocknen Destillation entdeckter eigenthümlicher Stoff (Berzel. Jahresb. 15. S. 408). Zu seiner Darstellung wird das durch Umdestillirung des Theers von Buchenholz erhaltene rectifizirte Brandöl mit kohlensaurem Kali von Essigsäure befreit, und hierauf mit einer concentrirten Ätzlauge behandelt. Die alkalischen Lösungen werden von den ungelösten Theilen des Öls (Eupion, Kapnomor, Mesit) befreit, und darauf das Kali mit Essigsäure gesättigt. Hiebei scheidet sich wieder eine Portion des aufgelösten Öls aus, ein anderer Theil desselben aber verbleibt in Verbindung mit dem essigsauren Kalk,

Digitized by Google

woraus es durch Abdestilliren erhalten wird. Nachdem etwa ⅓ überdestillirt ist, untersucht man, ob etwas von dem jetzt Übergehenden die Lösung des schwefelsauren Eisenoxyds roth niederschlägt. Geschieht dieß, so wird das nun folgende Destillat für sich gesammelt, welches nun nicht allein das genannte Eisensalz, sondern auch mit doppelt chromsaurem Kali und Weinsäure nach Verlauf einiger Minuten einen rothen, aus Nadeln bestehenden krystallinischen Niederschlag hervorbringt, welcher die ganze Flüssigkeit anfüllt, sich langsam absetzt und dieselbe farblos hinterläßt. Alle leicht Sauerstoff abgebende Substanzen bringen dieselbe Erscheinung hervor. Auch der Sauerstoff der Luft färbt diese Flüssigkeit roth. Diese rothen Krystalle sind nun Cedriret genannt worden (von Cedrium, ein alter Name für das saure Wasser, welches bei der Theerschweelerei erhalten wird, und von Rete, Netz, weil die Krystalle sich auf dem Filter wie ein Netz in einander weben). Das Cedriret krystallisirt in feinen rothen Nadeln, läßt sich anzünden, lodert dabei stark auf und verbrennt ohne Rückstand. Es schmilzt nicht, zersetzt sich aber schon in geringer Hitze und verkohlt in hoher Temperatur. Schwefelsäure, welche frei von Salpetersäure ist, löst es mit indigblauer Farbe auf, die durch Erwärmung oder Verdünnung in Gelbbraun übergeht, wobei das Aufgelöste zersetzt wird. Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht darauf, von concentrirter wird es aber zersetzt. Essigsäure von 1,07 löst beim Kochen wenig auf, das Aufgelöste scheidet sich bei Sättigung der Säure mit Ammoniak jedoch nicht wieder aus. Es ist unauflöslich in Schwefelkohlenstoff, Wasser, Alkohol, Äther, Naphthaarten, Terpentinöl, Eupion, Pikamar, Kapnomor, Petroleum, Mandelöl und im geschmolzenen Paraffin. Dagegen löst es sich in der Kälte in Kreosot mit Purpurfarbe auf, und kann aus dieser Lösung mit Alkohol krystallinisch ausgefällt werden. Die Lösung wird sowohl durchs Sonnenlicht, wie durch Erhitzung in der Art zersetzt, daß darin das Cedriret zerstört und gelb gefärbt wird. Die vielen an der Holzsäure und dem Theer beobachteten Farbenveränderungen, besonders die darin entstehende rothe Farbe, welche nach einiger Zeit ins Braune übergeht, scheinen von dem Cedriret herzurühren.

1.) Das Naphthalin ist ein Produkt der Einwirkung einer hohen Temperatur auf organische Körper, und bildet sich nur dann, wenn bei der trocknen Destillation derselben, die sich entwickelnden Dämpfe, an einer Stelle mit einem bis zum Glühen erhitzten Körper in Berührung kommen. Dieß ist vorzüglich der Fall, wenn Theeröl als Dampf durch ein stark weißglühendes eisernes Rohr oder einen Flintenlauf streicht und man die dabei gebildeten Verbindungen in einem kalten Rohre auffängt, in welchem es sich in schönen Krystallen ansetzt. Bei der Verrußung bildet sich Naphthalin in bedeutender Menge und Reichenbach bemerkte, daß es sich an den vom Feuer entferntest gelegenen Punkten, die durch den Winterfrost am meisten kalt gehalten wurden, besonders an eisernen Thüren, an der innern Fläche, zwischen den angehäuften Rußflocken, in einzelnen, kleinen, schneeweißen Krystallen abgesetzt hatte. Auch erhält man es sogleich im Holz- und Thiertheer, wenn man

Digitized by Google

die trockne Destillation der organischen Substanzen aus einer so tief ins Feuer gestellten Retorte vornimmt, daß der Hals derselben beständig zum Weißglühen erhitzt ist. Im Steinkohlentheer, der von Gaslichtanstalten herkommt, ist bereits Naphthalin enthalten, weil die aus den Steinkohlen durch Destillation entwickelten Oldämpfe gleich bei ihrer Entstehung an den obern Flächen des glühenden Cylinders hinstreichen und den Verrußungsproceß erleiden. Kohle und Naphthalin gesellen sich nun dem Steinkohlentheer bei, der von ersterer seine ungemeine Schwärze und Dickflüssigkeit bekommt. Durch Sublimation des Kienrußes oder langsame Destillation des Steinkohlentheers erhält man das darin enthaltene Naphthalin sublimirt. Reichlicher wird es erhalten, wenn man den Steinkohlentheer mit Wasser, Chlorkalk und Vitriolöl destillirt, oder, wenn man von 6 Th. Steinkohlentheer 3 Theile abdestillirt und durch das Überdestillirte eine Zeit lang Chlor hindurchleitet, die Flüssigkeit mit Wasser wäscht und dann destillirt; beim Erkalten des Destillats bis auf — 10° krystallisirt sodann viel Naphthalin. Das Öl, welches sich erzeugt, wenn Dämpfe von Alkohol, Äther, Steinöl und andern flüchtigen Ölen langsam durch glühende Porcellanröhren streichen, ist ebenfalls Naphthalin. Die Alkoholdämpfe liefern es aber erst dann, wenn die Röhre fast weißglüht, zugleich füllen sich die Ballons mit gelben dicken Dämpfen, das braune Öl, welches mit erscheint, legt sich an, und reichliche farblose Krystalle des Naphthalins. — Das Naphthalin krystallisirt in weißen Blättchen oder in rhombischen Tafeln, ist durchscheinend, stark glas- und perlmutterglänzend, fühlt sich nicht fettig an, ist weich, zerreiblich, dabei etwas zähe, von 1,048 spec. Gewicht, riecht sehr stark Hollunderähnlich, schmeckt stechend aromatisch, widerlich, verflüchtigt sich vollständig, auch bei niedriger Temperatur, jedoch nicht so leicht, als der gewöhnliche Kampher. Bei 78° kommt es in Fluß, siedet bei 210, sich dann unverändert sublimirend; entzündet sich nicht leicht, brennt aber, einmal entzündet, rasch mit sehr heller rußender Flamme. Es löst sich nur unbedeutend in siedendem Wasser, dagegen leicht und bei jeder Temperatur in Alkohol und Äther. Die Auflösung in 4 Th. siedendem Alkohol setzt beim Erkalten eine feste krystallinische Masse ab und wird durch Wasser gänzlich gefällt. Das Naphthalin besteht aus 5 At. Kohlenstoff und 4 At. Wasserstoff. Das Naphthalin bildet mit der Schwefelsäure eine eigenthümliche zusammengesetzte Säure, die Naphthalinschwefelsäure, aus 1 At. Schwefelsäure und 4 At. Naphthalin bestehend. Chlor und Brom wirken auf Naphthalin in der Art, daß sie demselben nach und nach Wasserstoff entziehen und eine Reihe von Verbindungen bilden, in denen jedes entzogene Wasserstoffatom durch ein Atom Chlor oder Brom ersetzt ist. Mehrere dieser Verbindungen können sich noch mit Salzsäure oder mit mehr Chlor verbinden. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Naphthalin in der Wärme entstehen ebenfalls mehrere neue Verbindungen (s. Ph. C. B. 1835. S. 737. 1836. S. 3). Durch Behandlung von Chlornaphthalin mit Salpetersäure hat Laurent (Ph. C. B. 1836. S. 442) eine neue Säure (Naphthalinsäure) und ein neues Imid dargestellt — Dumas (Ann. d. Ch. et d.

Digitized by Google

Ph. L. 186) hat noch einen andern im Öl vom Steinkohlentheer gefundenen Körper untersucht, den er Paranaphthalin nennt, weil er mit dem Naphthalin gleiche Zusammensetzung hat. Man erhält dasselbe, wenn man die Destillation des Steinkohlentheers in 4 unterschiedene Epochen theilt. In der ersten destillirt nur Naphthalin, in der zweiten Naphthalin und Paranaphthalin zugleich, die dritte gibt ein zähes Öl, welches meist aus Paranaphthalin und einer zähen Substanz besteht und das vierte endlich enthält neben Paranaphthalin noch eine gelbe Substanz. Aus dem 2ten Destillat schießt es bei — 10 in Körnern an; aus den Produkten der dritten und vierten Epoche scheidet man es mit der kleinsten möglichen Menge Terpentinöls ab, welche Lösung man hernach bis zu — 10 abkühlt, wobei das Paranaphthalin krystallisirt. Es wird mit Alkohol gewaschen und sublimirt, wo es in blättrigen Krystallen erhalten wird. Es schmilzt bei + 180 und kocht erst etwas über 300°, vorsichtig erhitzt läßt es sich bei einer niedrigern Temperatur, als wobei es schmilzt, sublimiren. In Wasser ist es unauflöslich und löst sich auch in Alkohol und Äther nur wenig auf. Sein bestes Lösungsmittel ist Terpentinöl. Nach Reichenbach (Pogg. Ann. XVIII. S. 498) ist das Paranaphthalin Naphthalin mit einer weißen Substanz verbunden, die an der Luft gelb wird und auch noch Paraffin eingemengt enthält. (S. jedoch darüber Berzelius in d. Jahresb. 14. S. 363).

Laurent hat kürzlich aus dem Theer einige neue Körper dargestellt, deren Zusammensetzung ihn auf die Annahme eines neuen Grundradikals und mehrer abgeleiteten Radikale geführt hat. Das nicht isolirt dargestellte Radical fondamental kommt in seiner Zusammensetzung mit dem Benzin überein; als Hydrat desselben, also als ein Theergeist (analog dem Alkohol und Holzgeist) läßt sich vielleicht das Kreosot betrachten. Durch Substitution von Chlor entstehen aus dem Grundradikale mehrere abgeleitete Radikale, von denen das eine isolirt worden ist, und welche sich theils mit Sauerstoff zu zwei neuen Säuren, theils mit Salzsäure verbinden. Das Grundradikal hat Laurent Phen genannt (s. Ann. de Ch. et de Phys. Sept. 1836. S. 27).

Bei dem Verbrennen des Holzes, Torfs ꝛc. in unsern Öfen, wo wegen nicht hinreichendem Luftzutritt dasselbe nicht vollkommen erfolgt, sich daher auch die bekannten Produkte der trocknen Destillation mit erzeugen, setzt der aufsteigende Rauch an den Schornstein- und Kaminwänden einen schwarzen, glänzenden Anflug ab, der Ruß genannt wird. Man unterscheidet zweierlei Ruß; der eine, aus festen und glänzenden Rinden bestehend und sich an den tiefer liegenden Stellen ansetzend, heißt Glanzruß, der andere, sich an höhern Orten der Rauchfänge anhäufende, von leichter und lockerer Beschaffenheit, wird Flatterruß genannt. Der Glanzruß enthält nebst jenen Produkten der trocknen Destillation eine große Menge moderartige Substanz (Ulmin), Naphthalin (welchem er seinen eigenthümlichen Geruch verdankt) eine stickstoffhaltige, in Wasser lösliche Substanz, ein scharfes, bitteres Prinzip nebst Kohle und verschiedenen schwefelsauren, phosphorsauren und essig-

Digitized by Google

sauren Salzen. Die Schwefelsäure und Phosphorsäure scheinen das Ergebniß von dem in dem Holze enthaltenen Schwefel und Phosphor zu seyn. Merkwürdig ist es, daß die in dem Ruß enthaltenen Materien durch den Rauch in eine so beträchtliche Höhe geführt werden. Der Ruß von Schmelzhütten enthält bisweilen sehr fixe Metalle, als Gold, Silber u. s. w. Die wässerige Abkochung des Rußes läßt durch Erkalten oder Abdampfen eine pechartige Substanz fallen; die überstehende Flüssigkeit wird von allen Metallsalzen mehr oder weniger gefällt und alle Säuren, außer Essigsäure, scheiden daraus die bittere, harzartige Substanz aus, die getrocknet ein pulveriges Ansehen hat, in der Wärme aber zusammenschmilzt. Durch wiederholte Behandlung mit kochendem Wasser, Abdampfen, Auflösen des Rückstandes in Wasser, bis sich derselbe vollkommen auflöst, nochmaliges Verdunsten, Digeriren des Rückstandes mit Alkohol, Verdampfen des Letztern und Behandeln des alkoholischen Extracts mit Äther, wird der scharfe, bittere Bestandtheil des Rußes erhalten, der ölartig erscheint, eine hellgelbe Farbe und sehr scharfen und bittern Geschmack besitzt, nicht flüchtig ist, auf dem Wasser schwimmt, sich in geringer Menge darin auflöst, nach Art der fixen Öle mit vieler Flamme brennt und sich leicht in Alkohol löst, welche Auflösung durch Wasser nicht getrübt wird. Braconnot nennt diesen Stoff Asboline. — Die stickstoffhaltige Substanz des Rußes läßt sich darstellen, wenn man das wässerige Decoct des Rußes durch Bleizucker von der harzig-pechartigen Substanz befreit, aus der filtrirten Flüssigkeit durch Schwefelsäure alles überschüssige Bleisalz ausfällt, filtrirt, fast zur Trocknis abdampft, durch Erhitzen mit etwas Wasser wieder flüssig macht, durch etwas Alkohol zuerst den vorhandenen Gyps, dann durch noch mehr zugesetzten Alkohol (nach Filtration der Flüssigkeit) die stickstoffhaltige Materie fällt, welche hierauf noch mit Alkohol abzuwaschen, in Wasser aufzulösen und abzudampfen ist. Sie erscheint jetzt in durchsichtigen, röthlichgelben Schuppen, von nicht hervorstechendem Geschmack; liefert bei der trocknen Destillation die Produkte stickstoffhaltiger Substanzen, löst sich nicht in Alkohol, aber in jedem Verhältniß in Wasser auf.

Durch trockne Destillation des Rußes wird eine brenzliche Flüssigkeit, brenzliches Öl und etwas festes, kohlensaures Ammoniak erhalten. Das Öl zerfällt durch Rektification in ein helleres Öl, und einen harzartigen, in Alkohol löslichen, und zu Firniß brauchbaren Rückstand. Aus dem Ruß wird durch Ausziehen mit destillirtem Wasser oder mit Salmiak, Pottasche und Wasser die dunkelblaue Tinktur (Tinctura Fuliginis) bereitet. Der Rußaufguß dient ferner zur Schnellräucherung des Fleisches, welches vorher abgewaschen, dann mit Salpeter und Kochsalz eingerieben, hierauf mit einer Rußlauge übergossen und mehrere Stunden damit in Berührung gelassen wird. — Der Ruß wird ferner noch auf die Zubereitung einer schwarzen Farbe, des sogenannten Bisters, benutzt. Man nimmt dazu die härtesten Stücke Glanzruß, pulvert sie, rührt das Pulver mit Wasser an, gießt die Flüssigkeit nach einiger Zeit ab, bringt den gehörig ausgewaschenen Ruß in ein enges Gl-

Digitized by Google

Gefäß, gießt Wasser hinzu, rührt mit einem Spatel um, und überläßt das Ganze einige Minuten sich selbst, damit die gröbern Theile zu Boden fallen. Das Flüssige wird hierauf wieder in ein anderes Gefäß abgegossen, und dieses 2 bis 3mal wiederholt, um alle gröbern Theile zu entfernen. Endlich läßt man die feinen Rußtheilchen sich setzen, und reibt sie, nachdem das Wasser abgegossen ist, mit Gummiwasser ab, daß Bister (Tusch) daraus wird. Der Ruß von Torf kann mit Vortheil zur Ammoniak-Gewinnung benutzt werden.

Der **Kienruß** ist eine Rußart von viel vollständigerer Verkohlung als der Glanzruß. Zum Rußbrennen sind solche Stoffe geschickt, welche ätherische Öle enthalten (also Harze, Föhrenholzwurzelstöcke, brenzliches Öl ꝛc.), diese werden verbrannt, und der Rauch durch, von feuerfesten Steinen gemauerte Schläuche, in eine Kammer geleitet, in welcher er den Ruß bei einiger Ruhe zu Boden fallen läßt. Es ist zur Entstehung des Rußes nöthig, daß so wenig Luft als möglich zwischen die Theile des brennenden Körpers komme, so daß das Feuer nur kaum sich erhält und der Sauerstoff nur eben hinreicht, den Wasserstoff der Öldämpfe zu verbrennen, der Kohlenstoff aber unverbrannt als Ruß entweichen kann. Das Feuer, in dem der Kammer entgegengesetzten Ende brennend, wird durch Verschließung des Schlauchs gemäßigt und, ohne Unterbrechung Tag und Nacht fortdauernd, heizt es den Schlauch, durch den es sich fortwälzt, und zwar so, daß er nicht bloß rothglüht, sondern gewöhnliche Ziegelsteine abschmelzen. Soll der Ruß gut ausfallen, so muß der Schlauch in guter Weißglühhitze stehen, damit die durchströmenden Dämpfe größtentheils durch die Hitze der glühenden Schlauchwände zersetzt und verkohlt werden, so daß sich dem Ruß keine öligen Theile beimengen können und derselbe trocken, flockig und leicht erhalten wird. Ist der Schlauch dagegen zu kurz, so daß nicht alle Öltheile des Dampfes verbrennen, so gehen diese mit den Rauchwolken in die Rußkammer, fallen mit dem Ruß zugleich nieder, diesen schwer und klumprig machend. Es ist ersichtlich, daß hier größtentheils derselbe Vorgang statt findet, wie wenn man Öldämpfe durch glühende Röhren leitet, denn der wenige Sauerstoff, welchen man in den Rußschlauch zuläßt, wird gleich an dessen Mündung zur Unterhaltung des Feuers aufgebraucht, und den Weg durch den Schlauch macht er nur gebunden, sey es als Wasserdampf, oder als Kohlenoxydgas, mit. Das ganze Rußgeschäft aber, die Verrußung also, besteht ihrem Wesen nach in Erhebung von Öldämpfen durch Hitze und Verkohlung derselben, theils in der Flamme selbst, größtentheils aber in der glühenden Röhre des Rauchschlauchs während ihres Hindurchstreichens. Verrußung umfaßt die Erhitzung bis zum Glühen solcher Dämpfe, welche hierbei Kohle, das ist Ruß, entwickeln; sie ist also gleichbedeutend mit Dampfverkohlung und bildet folglich einen dem Worte Verkohlung untergeordneten Begriff. — Der Kienruß enthält reichlich Naphthalin, besteht aber größtentheils aus Kohlenstoff, etwas Harz, Ulmin und verschiedenen Salzen.

Digitized by Google

Opium.

Das Opium, eins der wichtigsten Heilmittel, wird aus den unreifen Kapseln von Papaver somniferum bereitet und ist ein aus sehr verschiedenen Pflanzenstoffen bestehendes Extract. Mehrere dieser Bestandtheile sind bereits für sich als wirksame Arzneimittel angewendet worden und müssen in den Apotheken dargestellt werden. Nach den verschiedenen Analysen sind im Opium folgende Bestandtheile enthalten: 1.) Morphin, 2.) Narcotin, 3.) Meconin, 4.) Meconsäure, 5.) Narcein, 6.) Codein, 7.) braune Säure, 8.) Harz, 9.) Kautschuck, 10.) Gummi, 11.) Bassorin, 12.) Extractivstoff, 13.) flüchtiger, mit Wasser abdestillirter Riechstoff, 14.) Faserstoff, 15.) Paramorphin, 16.) Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd, phosphorsaure Kalkerde, Talkerde, Kalkerde, verschiedene Salze, Fett. Diese verschiedenen Bestandtheile sind aber in den verschiedenen Opiumsorten auch in ungleichen Verhältnissen enthalten. Vor kurzem hat noch Merk (Ann. d. Ph. XXI. S. 201) in dem bengalischen Opium einen neuen eigenthümlichen Stoff erkannt und mit dem Namen Porphyroxin bezeichnet.

Morphium. Morphin.

Das Morphin wurde von Sertürner im Jahr 1804 entdeckt und von ihm im Jahr 1816 als ein Alkaloid erkannt. Im unreinen Zustande als Magisterium Opii war es schon im 17 Jahrhundert bekannt. Zur Darstellung desselben sind sehr viele Methoden bekannt gemacht worden, nach denen es bald mehr, bald weniger rein erhalten wird. Robiquet kochte den wässerigen Opiumauszug mit Magnes. usta, wusch den Niederschlag mit kaltem Wasser und extrahirte dann das Morphin mit siedendem Alkohol, aus dem dasselbe beim Erkalten niederfällt. Sertürner übersättigte den zur Extractconsistenz verdampften und wieder mit Wasser verdünnten wässerigen Opiumauszug mit Ammoniak, behandelte den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuß, fällte abermals mit Ammoniak und löste das unreine Morphin in Alkohol. Andere Verfahrungsarten von Bucholz, Brandes, Winkler ꝛc. bestehen darin, das verkleinerte Opium mit kalter, verdünnter Essigsäure auszuziehen, das Morphin durch Ammoniak auszufällen, in Alkohol aufzulösen und durch Abkühlen zu krystallisiren. Nach diesen Methoden wird jedoch das Morphin stets mit andern Stoffen, vorzüglich mit Narkotin, verunreinigt erhalten. Eine zweckmäßige Vorschrift zur Bereitung eines reinen Morphins hat Merk beschrieben; sie besteht darin, zerkleinertes Opium bis zur völligen Erschöpfung mit kaltem Wasser auszuziehen, die Auszüge zusammen in gelinder Wärme bis zur Syrupsdicke zu verdampfen, dann sogleich mit einem bedeutenden Überschuß von gepulvertem kohlensaurem Natrum zu versetzen, das Gemenge dem Erkalten und der Ruhe zu überlassen, den Bodensatz nach 24 Stunden zu sammeln, mit kaltem Wasser auszuwaschen und zu trocknen. Der getrocknete Niederschlag wird zerrieben, durch Behandlung mit kaltem Alkohol von 0,85 spec. Gewicht von den färbenden

Digitized by Google

extractiven Theilen befreit, abermals getrocknet, sodann mit kalter und verdünnter Essigsäure allmählig durch theilweise Auflösung und Sättigung (damit die andern Beimischungen ungelöst bleiben) bis zur völligen Erschöpfung bei sehr schwach saurer Reaction der Morphinlösung ausgezogen, diese durch Kohlenpulver filtrirt und das wasserklare Filtrat mit Ammoniak (aber nicht im Überschuß) gefällt. Das niedergefallene Morphin wird in heißem Alkohol aufgelöst und durch Erkältung der Lauge krystallisirt; durch Verdampfen der alkoholeigen Mutterlauge erhält man noch eine neue Menge Krystalle. Nach Guillermond macerirt man fein zertheiltes Opium mit dem 4fachen Gewicht Alkohol von 75 PC. 24 Stunden lang, filtrirt dann die Flüssigkeit ab, preßt den Rückstand aus und behandelt letztern auf gleiche Weise noch einmal mit einem Theile Alkohol. Beide Auszüge werden zusammen filtrirt und mit Ätzammoniakflüssigkeit im geringen Überschuß vermischt, wodurch das Morphin schon nach einigen Stunden, vollständig aber nach einigen Tagen ausgefällt wird. Das von der Flüssigkeit getrennte Morphin ist nun anfangs mit verdünntem Alkohol und dann mit Wasser auszuwaschen, hierauf in kochendem Alkohol von 0,82 spec. Gewicht aufzulösen, wo es aus der erkalteten Flüssigkeit in Krystallen anschießt. Die Mutterlauge gibt, wenn sie bis auf ¼ abdestillirt wird, noch einen Antheil Morphin in Krystallen. Sämmtliche erhaltene Krystalle sind noch mit etwas Wasser abzuspühlen, auf Druckpapier zu trocknen und vorsichtig aufzubewahren. — Wittstock's Verfahren, welches in die Pr. Pharmac. übergegangen ist, ist folgendes: 4 Theile gepulvertes Opium werden in einem schicklichen Gefäß (Glaskolben) mit 32 Theilen Wasser, dem 1 Theil concentrirte Salzsäure zugesetzt ist, in der Wärme unter öfterem Umschütteln extrahirt, die Flüssigkeit abgegossen und diese Behandlung mit dem Rückstand mittelst einer neuen Quantität Wasser noch zweimal wiederholt; den zusammengegossenen Auszügen wird jetzt 16 Th. Kochsalz zugesetzt und so lange geschüttelt, bis dieses aufgelöst ist; die Flüssigkeit, ein milchiges Ansehen bekommend, klärt sich nach einigen Stunden, einen braunen, käsartigen Niederschlag absetzend, der aus Narkotin und vielen andern in der Flüssigkeit aufgelösten Stoffen besteht. Die von dem Niederschlag abfiltrirte, jetzt die Farbe des Franzweins besitzende Flüssigkeit, wird nun mit Ammoniak im Überschuß präcipitirt, etwas erwärmt und 24 Stunden der Ruhe überlassen. Der Niederschlag, aus rohem, mit noch andern Stoffen vermengtem Morphin bestehend, ist auf einem Filter zu sammeln, mit dest. Wasser auszuwaschen und zu trocknen. Um daraus das Morphin krystallisirt zu erhalten, wird der Niederschlag mit 10 Theilen Alkohol von 0,82 kochend behandelt, die Auflösung kochendheiß filtrirt und dem Erkalten überlassen. Die erkaltete Flüssigkeit, von dem größtentheils auskrystallisirten Morphin abgegossen, wird von Neuem mit dem Rückstande gekocht, das sich wieder ausscheidende Morphin gesammelt und von der Lauge ⅔ Alkohol abdestillirt, wo das noch darin aufgelöste Morphin sich ebenfalls abscheidet. Man erhält nach diesem Verfahren aus 4 Theilen Opium ½ Theil Morphin. Es enthält jedoch fast immer noch etwas Narkotin, vorzüglich

Digitized by Google

dann, wenn anfangs der Opiumauszug nicht völlig mit Kochsalz gesättigt worden war. Zur völligen Reinigung löst man daher sämmtlich erhaltenes Morphin bei gelinder Wärme in mit 4 Theilen destillirten Wassers verdünnter Salzsäure auf, filtrirt die Auflösung heiß und läßt dieselbe erkalten. Das Ganze, bald zu einer federartigen Masse gerinnend, ist zwischen Leinwand oder Löschpapier stark auszupressen, wobei das mit der Salzsäure nicht krystallisirende Narkotin mit der Lauge abfließt, das salzsaure Morphin aber im festen Zustande zurückbleibt. Sollte die salzsaure Auflösung zu verdünnt seyn und nicht gerinnen, so ist sie vorher etwas abzudampfen, bis ein herausgenommener Tropfen auf einem kalten Körper erstarrt. Durch Umkrystallisiren kann das salzsaure Morphin als ein silberweißes Salz dargestellt und aus dessen Auflösung in destill. Wasser durch Ätzammoniak das Morphin ausgeschieden werden. Dasselbe ist durch Abwaschen mit kaltem Wasser von aller anhängenden, salzigen Flüssigkeit zu befreien und nach dem Trocknen als reines Morphin aufzubewahren. Es läßt sich in Krystallen darstellen, wenn man es in kochendem Alkohol von 0,82 auflöst und die Auflösung durch Abkühlen (und nachherigen Verdampfen) zur Krystallisation befördert. Auf dieselbe Weise kann jedes unreine, nach andern Methoden dargestellte Morphin von Narkotin befreit werden, wenn man es in verdünnter Salzsäure auflöst und das salzsaure Salz krystallisiren läßt. Oder man schlägt aus der salzsäurehaltigen Auflösung das Narkotin, wie ebenfalls oben angegeben worden ist, durch Kochsalz nieder, und fällt dann aus der filtrirten Flüssigkeit das Morphin durch Ammoniak. Da das Morphin leicht in Ätzlauge auflöslich ist, so läßt sich die Trennung des Narkotins auch dadurch bewerkstelligen, daß man zu der salzsauren Auflösung einen kleinen Überschuß von Ätzlauge gießt, wodurch das ausgeschiedene Morphin augenblicklich aufgelöst wird, während sich das Narkotin käseartig ausscheidet. Ein großer Überschuß von Lauge und eine längere Berührung derselben mit dem Narkotin ist jedoch zu vermeiden, da sich sonst auch von diesem etwas auflösen würde. Aus der das Morphin enthaltenden Kalilauge wird das Alkaloid dadurch erhalten, daß man die ganze Flüssigkeit mit Salzsäure sättigt, und dann mit Ammoniak niederschlägt. Auch durch Äther, welcher kochend das Narkotin auflöst, das Morphin aber zurückläßt, kann letzteres rein dargestellt werden. Als beste Scheidungs-Methode von Morphin und Narkotin gibt Pelletier an, daß man sie in verdünnter Schwefelsäure auflösen und die Lösung zur Krystallisation des Morphinsalzes abdampfen soll; dieses krystallisirt leicht, während dagegen das Narkotin eine nicht krystallisirende Mutterlauge bildet. Er empfiehlt die Bittererde als bestes Mittel, um das Morphin aus dem schwefelsauren Salz zu fällen. Gregory gründete auf die Doppelzersetzung der im Opium enthaltenen Morphinsalze durch Chlorcalcium folgendes Verfahren: In Stücken zerschnittenes Opium wird durch wiederholte Maceration mit Wasser von 30° R. ausgezogen, die Auszüge werden abgedampft und zur Sättigung der freien Säure etwas grob gepulverter Marmor zugesetzt. Wenn die Flüssigkeit Syrupsconsistenz erlangt hat,

Digitized by Google

wird Chlorcalcium zugesetzt, das aber eisenfrei seyn muß, weil sonst die durch mekonsaures Eisenoxyd veranlaßte Färbung sehr schwer entfernt werden kann, einige Minuten lang gekocht, die ganze Flüssigkeit in ein Gefäß mit weiter Öffnung gegossen, und nach dem Erkalten mit Wasser, jedoch nicht zu viel, eingerührt, wobei sich harzartige Flocken (mekonsaurer Kalk und Farbestoff) in reichlicher Menge abscheiden. Die hievon getrennte Flüssigkeit wird abgedampft, in Berührung mit etwas Marmor zur Sättigung der freien Säuren, und ehe sie noch krystallisirt vom Bodensatze abgegossen, mit Chlorcalcium geprüft, ob die Zersetzung vollständig erfolgt ist, und dann die in der Kälte erstarrte Masse stark ausgepreßt. Man löst dieselbe dann in Wasser auf, filtrirt, fügt ein wenig Chlorcalcium hinzu, dampft ab, neutralisirt und läßt nach Absonderung des Bodensatzes abermals krystallisiren. Das auf diese Weise erhaltene salzsaure Morphin ist dann durch Auflösen in Wasser, Behandeln mit thierischer Kohle bei einer Temperatur von 70 R. weiter zu reinigen, die Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Salzsäure zu filtriren und dann daraus das Morphin, wie oben angegeben worden ist, zu fällen.

Das Morphin ist in dem Opium als mekon- (mohn-) saures Morphin, nach Robiquet auch als schwefelsaures Morphin, enthalten; Wasser und Alkohol lösen dasselbe nebst den andern im Opium enthaltenen auflöslichen Bestandtheilen auf und auf Zusatz von Ätzammoniak scheidet sich das Morphin mit etwas Narkotin, Harz ꝛc. verunreinigt, ab, während die leichtauflöslichen Stoffe des Opiums in der Mutterlauge zurückbleiben. Auch durch verdünnte Säuren werden die auflöslichen Bestandtheile des Opiums leicht ausgezogen, zugleich aber auch eine bedeutende Quantität Narkotin in die Auflösung übergeführt. Wird diese Auflösung mit Kochsalz geschwängert, so scheidet sich das Narkotin, welches die Eigenschaft hat, vom Kochsalz gefällt zu werden, mit noch andern in Kochsalzwasser unauflöslichen Stoffen als eine pechähnliche Materie aus, das mit überschüssiger Säure verbundene Morphin, das Kochsalz, nebst einigen andern leichtlöslichen Stoffen bleiben in der Flüssigkeit zurück und durch Vermischen dieser Auflösung mit Ammoniak wird dem Morphin die Säure entzogen und fällt, da es in Wasser fast unauflöslich ist, in Pulverform zu Boden.

Schindler (Pharm. Centr. Bl. 1835. S. 10) findet beim Extrahiren des Opiums einen Säurezusatz unnütz und, insofern man mehr Alkali zum Neutralisiren braucht und mehr Harz aufgelöst wird, sogar nachtheilig. Wasser zieht alles Morphin aus, wie auch schon Bilz gefunden hat. Ein Alkoholauszug des Opiums mit Ammoniak zersetzt, liefert zwar schneller ein reines Morphin; es bleibt aber ⅛ des vorhandenen Morphins in der Mutterlauge zurück, das jedoch durch anderweitige Behandlung derselben abgeschieden werden kann. Gregory's Verfahren, das Morphin aus dem Opium unmittelbar als salzsaures Salz auszuziehen, oder letzteres bloß zur Trennung des Narkotins anzuwenden, ist nur bei großen Massen zu empfehlen. Kohlensaurer Kalk, wie gewöhnliche Thierkohle, fällen die Morphinsalze, daher die Reinigung mit Thierkohle nur unter Beobachtung gewisser Vor-

Digitized by Google

sichtsmaßregeln gelingen kann. Schindler beschreibt ein Verfahren zur Bereitung des Morphins, welches vorzüglich bei kleinen Quantitäten Opium sehr zu empfehlen ist. Es ist folgendes: 1 Theil zerschnittenes Opium wird mit 3 Th. Wasser kochend ausgezogen unter Kneten des Opiums mit dem Pistill, dann der breiartigen Masse noch so viel Wasser zugefügt, daß das Ganze 8 Theile beträgt, alles auf ein wollenes Tuch gebracht und ausgepreßt, der Rückstand aber noch 2 mal mit heißem Wasser ausgewaschen. Der sämmtlichen bis auf 3 Theile verdunsteten Flüssigkeit wird kochend so viel Ammoniak zugesetzt, daß solche noch eine geringe, saure Reaction beibehält, wodurch sich Harz, Narkotin und mekonsaurer Kalk, oder beim türkischen Opium Magnesiamekonat abscheidet. Letztere Salze bleiben in der Flüssigkeit als ein leichtes, schmutziggelbes Pulver schwebend, Harz und Narkotin geben aber eine zuerst zähe, dann fest werdende Masse. Man gießt jetzt die Flüssigkeit sogleich in einen andern Kessel ab und vollendet das Fällen, ohne das Kalk- oder Magnesiasalz vorher durch Filtriren zu entfernen, kochend mit Ammoniaküberschuß. Nach 36 bis 48 Stunden wird filtrirt, nachdem man sich vorher überzeugt hat, daß hinreichend Ammoniak angewendet worden ist; der Überschuß des Ammoniaks ist gewöhnlich verdampft. Der Niederschlag ist nun so lange mit kaltem Wasser auszuwaschen, als die Flüssigkeit noch gefärbt durchgeht. Das Aussüßwasser zwar bitter schmeckend, enthält jedoch nur wenig Morphin, dagegen aber viel Codein. Das Morphin, welches in mehr oder weniger großen Krystallen erscheint, wird einige Tage hindurch bei einer Temperatur von 60—80 R. stark getrocknet, wodurch etwas noch darin vorhandenes Harz fast ganz unlöslich gemacht und auch ein Antheil der braunen, in Wasser löslichen Säure, die wahrscheinlich mit dem Morphin ein basisches Salz gebildet, unlösbar wird. Hierauf löst man das unreine Morphin in kochender, verdünnter Salzsäure auf, was nur langsam erfolgt; die Auflösung, welche Säure im Überschuß enthalten muß, enthält salzsaures Morphin, etwas Narkotin und ebenfalls eine geringe Menge der vorhin erwähnten Erdsalze. Kochend fügt man derselben nun tropfenweise vorsichtig verdünntes Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit vollkommen neutral ist. Der entstehende Niederschlag, aus Narkotin, den Erden, dem Harz und einem Theil der braunen Säure bestehend, wird durch Filtriren getrennt und aus dem Filtrat, welches nur das Morphinsalz, Salmiak nebst noch etwas brauner, in Wasser löslicher Säure enthält, das Morphinsalz durch Krystallisation geschieden und durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren in Alkohol, Auspressen oder durch Behandlung mit Thierkohle von den letzten Antheilen der braunen Säure befreit. Die Reinigung mit Kohle ist das Billigste. Man nimmt gewöhnliche gute Thierkohle (etwa das 3fache des zu entfärbenden Morphins) und steigert die Hitze nicht über 40° R., um nicht alles Morphin zu fällen; dennoch findet sich schon nach mehreren Stunden Spathen und Gefäß mit einzelnen kleinen, blendend weißen Krystallen bedeckt, die von Stunde zu Stunde zunehmen und ganz reines Morphin sind. Nach 12 Stunden wird filtrirt, und um kein Morphin zu verlieren, werden

Digitized by Google

einige Tropfen Salzsäure zugesetzt. Aus der filtrirten Flüssigkeit entfernt man die durch die Thierkohle hineingekommene geringe Menge Kalk durch kleesaures Kali, und nachdem dieser ausgeschieden, fällt man das Morphin mit Ammoniak. Das Morphin erscheint dann in langen, weißen, blättrigen Spießen. War alle braune Säure von der Kohle aufgenommen, so enthält die von dem Morphin abgegossene Lauge so wenig Morphin, daß dieselbe kaum noch bitterlich schmeckt, im entgegengesetzten Falle aber ist durch Abdampfen und wiederholtes Fällen eine noch geringe Menge eines gefärbten Morphins zu erhalten. Zur Reinheit des Morphins trägt noch bei, die Flüssigkeit beim letzten Fällen nicht zu concentrirt zu verwenden, sondern dieselbe mindestens mit der 30fachen Menge Wasser zu verdünnen.

Es ist nicht gleichgültig, welche Sorten Opium man zur Ausscheidung des Morphiums anwendet, da der Gehalt davon in den verschiedenen Sorten desselben sehr verschieden ist. Merk (Ann. d. Ph. XVIII. S. 79) erhielt aus dem constantinopolitanischen Opium 15 PC. reines Morphium. Diese Sorte Opium, unstreitig die beste, ist aber schwer zu erhalten und am theuersten. Opium von Smyrna gab 13—13,5 PC. reines Morphium; eine geringere dunklere Sorte nur 11, höchstens 12 PC. Morphium; noch geringere Sorten sogar nur 7—6—3 PC. desselben. Ägyptisches Opium, welches 4 Sorten umfaßt, hält 6—7 PC. Morphium. Indisches Opium, von dem 2 Sorten bekannt sind, gibt 10 PC. Morphium. Persisches Opium lieferte aber nur 1 PC. Das in Deutschland aus Mohnpflanzen gewonnene Opium enthält ebenfalls Morphin, und zwar nach Biltz eben so viel, wie das orientalische Opium; nach Du Menil ist zwar auch in den grünen inländischen Mohnköpfen Morphin befindlich, aber in so geringer Menge, daß an eine Darstellung gar nicht zu denken ist. Winkler fand in den frischen Mohnköpfen keine Spur Morphin, aber Codein nebst Narkotin, es ist daher wahrscheinlich, daß das Codein bei der Bereitung des Opiums oder der Reife der Mohnköpfe durch eine uns bis jetzt noch unbekannte chemische Metamorphose, wenigstens zum großen Theil, in Morphium umgeändert wird. In den völlig reifen Mohnköpfen fand früher Winkler einen geringen Morphingehalt. Trommsdorff und Biltz erhielten aber bei ihren Untersuchungen der reifen trocknen Samenkapseln weder Morphin noch Narkotin. Winkler hat neuerdings (B. Rep. 7. B. S. 393) ein Extract. capit. Papaver. spirit. bereitet, das hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung dem Extr. Opii aquos. sehr ähnlich ist.

Das Morphin im reinen Zustande bildet, aus der Auflösung eines seiner Salze durch Ätzammoniak gefällt, eine weiße, käseartig geronnene Substanz, die bisweilen aus ihrem amorphen Zustande in den krystallinischen übergeht; aus seiner heiß bereiteten Auflösung in Alkohol schießt es in weißen, glänzenden, fast durchsichtigen, vierseitig rechtwinkligen Säulen, zum Theil auch in Octaëdern an, zuweilen auch in kleinen, seidenartigen Nadeln. Es ist im krystallisirten Zustande mäßig hart und spröde, in Pulver locker und fein wie Bittererde; es ist geruchlos; im fein zertheiltem Zustande entwickelt

Digitized by Google

es einen starken, anhaltend bittern Geschmack. Die Krystalle bleiben an der Luft unverändert; in gelinder Wärme verlieren sie zum Theil schon ihr Krystallwasser, trüben sich und werden undurchsichtig; in gelinder Hitze schmilzt das Morphin zu einer, geschmolzenem Schwefel nicht unähnlichen (nach Andern zu einer farblosen, ölartigen) Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weißen krystallinischen Masse erstarrt. An der Luft stärker erhitzt, raucht es und entzündet es sich, dabei einen Geruch wie Harz ausstoßend und mit heller, lebhaft rother und rußender Flamme brennend, mit Hinterlassung eines leicht zu verflüchtigenden kohligen Rückstandes. Kaltes Wasser löst fast gar nichts davon auf, von kochendem Wasser erfordert es 500 Theile zur Auflösung, beim Erkalten fällt daraus alles Morphin bis auf $\frac{1}{1000}$ wieder heraus. Die kalte Auflösung bringt augenblicklich in Goldauflösung eine blaue Farbe hervor. Die warme Auflösung färbt das Kurkumepapier braun und stellt auch die blaue Farbe des gerötheten Lakmus wieder her. Von kaltem 96procentigem Alkohol erfordert es 90 Theile, vom absoluten aber nur 40 Theile zur Auflösung; kochender Alkohol löst es reichlicher auf; nach Duflos nehmen 100 Theile Alkohol von 0,830 spec. Gew. in der Siedhitze 7,5 Morphin auf, wovon während des Erkaltens 2,5 wieder herauskrystallisiren. In der alkoholischen Lösung entsteht durch Chlorplatin eine, durch mehr Alkohol und Wasser wieder verschwindende Trübung; Silberauflösung und Quecksilbersublimat wirken nicht darauf. Die Auflösungen des Morphins haben einen sehr bittern Geschmack, wirken narkotisch und die gesättigte alkoholische Lösung hinterläßt, auf der Haut eingerieben, nach Choulant einen rothen Fleck. In Äther ist es fast unlöslich, denn 2000 Th. von 0,725 spec. Gew. lösen erst einen Theil Morphin auf. Das mit Narkotin verunreinigte Morphin läßt sich daher, da ersteres von dem Äther aufgelöst wird, durch diesen davon befreien. Ätherische Öle verhalten sich gegen das Morphin gleich dem Äther, von fetten Ölen wird es aber aufgelöst und mit Kampher läßt es sich bei gelinder Wärme zusammmenschmelzen. Die fixen ätzenden Alkalien, so wie das Kalkwasser, lösen es ziemlich leicht auf, ohne daß sie zersetzend darauf einwirken; so wie aber die Alkalien Kohlensäure aus der Luft anziehen, scheidet sich das Morphin in Krystallen aus. Die Auflösung des Morphins in Ätzkalilauge wird beim Erhitzen röthlich, beim Abdampfen zinnoberroth, endlich bläht sich die Masse auf, und verkohlt sich unter Entwicklung eines Geruchs nach verbranntem Horn. Ätzammoniakflüssigkeit von 0,970 löst $\frac{1}{114}$ Morphin auf; beim Aussetzen der Auflösung an die Luft krystallisirt in dem Maße, als das Ammoniak sich nach und nach verflüchtigt, das Morphin zum größten Theil wieder heraus. Vitriolöl löst das Morphin schnell auf; die Auflösung erscheint grün, schmutziggrün, braun oder weinroth, je nach der bei der Einwirkung statt gefundenen Erhitzung. In erhitztem Vitriolöl erfolgt die Auflösung unter Entbindung von schwefliger Säure, und bei der Verdünnung mit Wasser scheidet sich daraus ein schwarzes Pulver aus. Durch concentrirte Salpetersäure wird es zuerst safrangelb, dann hyacinthroth gefärbt. Jodsäure und jodsaures Kali wird durch dasselbe zersetzt und Jod ab-

Digitized by Google

geschieden. Digerirt oder kocht man eine Auflösung von Kupfervitriol mit Morphin, so verliert die Flüssigkeit ihre blaue Farbe und enthält jetzt schwefelsaures Morphin aufgelöst. Chlor zu in Wasser vertheiltes Morphin strömend, löst das Morphin verändert auf, so daß die Flüssigkeit auf nachherigen Zusatz von Ammoniak eine dunkelbraune Farbe annimmt. In Eisenchloridlösung löst sich das Morphin ohne Fällung von Eisenoxyd zu einer blauen Flüssigkeit auf, durch Einfluß der Luft vermindert sich die blaue Färbung und zuletzt fällt Eisenoxyd nieder. Auch die Auflösung des Morphins in Alkohol färbt die Eisenchloridlösung, so wie jedes Eisenoxydsalz, blau; die wässerige Auflösung des Morphins aber nicht, da sie zu wenig Morphin enthält. Die Auflösung des Morphins in sehr concentrirter Eisenchloridlösung gesteht nach 24 Stunden zu einer krystallinischen, schmutzig weißen Masse, die sich wieder blau in Wasser auflöst. Wird die Lösung filtrirt, so bleibt keine Spur Eisenoxyd zurück und die Flüssigkeit gibt beim Verdunsten ganz reines, salzsaures Morphin, wogegen die Flüssigkeit blau bleibt und, mit vielem Wasser verdünnt, eine rosenrothe Farbe annimmt. Pelletier nimmt an, daß bei der Einwirkung des Morphins auf die Eisensalze sich dasselbe in 2 Theile theilt, davon einer dem Eisenoxyd Säure entzieht, und damit ein Morphinsalz bildet, während der andere Antheil Morphin auf Kosten des freigewordenen Oxyds sich zu einem sauren Körper oxydirt, der mit dem Eisenoxydul ein blaues Eisensalz erzeugt. Das Morphin besteht aus 34 At. Kohlenstoff, 36 At. Wasserstoff, 2 At. Stickstoff und 6 At. Sauerstoff.

Reines Morphin muß kleine glänzende Krystalle, nicht aber breite Nadeln (Narkotin) bilden, sich fast nicht in Äther, aber in Kalilauge auflösen und überhaupt die schon angeführten Eigenschaften besitzen. Auf Narkotin prüft man es durch Behandeln mit Äther, der dieses leicht auflöst, oder durch sein Verhalten zur Salzsäure; das salzsaure Morphin bildet nehmlich die schon beschriebenen Krystalle, das salzsaure Narkotin dagegen krystallisirt nicht, sondern gibt nur eine schleimige Masse. (Robiquet will jedoch auch das salzsaure Narkotin in Krystallen dargestellt haben, s. unten bei Narkotin.) Das salzsaure Morphinsalz (und alle andern Morphinsalze) wird aber von Gerbstoffauflösung, so wie von Gallustinktur, den zeitherigen Angaben entgegen, gefällt, nicht aber von einer seit langer Zeit zubereiteten Gallustinktur. Im letzten Fall hat sich aus dem Gerbstoff Gallussäure erzeugt, die das entstehende gerbstoffsaure Morphin, so wie alle Säuren, sogleich auflöst.

Das Morphin neutralisirt die Säuren vollständig, steht aber den Alkalien, alkalischen Erden und selbst der Magnesia in der Verwandtschaft zu den Säuren nach, daher es aus seinen Salzen durch diese abgeschieden wird; dagegen zersetzt es durch Aneignung der Säuren mehrere Metallsalze, z. B. Blei-, Kupfer- und Quecksilbersalze. Man erhält die Morphinsalze durch Auflösen des Morphins in den verdünnten Säuren bis zur Sättigung, und Abdampfen der Auflösung. Die Morphinsalze sind farblos, geruchlos, meistens krystallisirbar, fast sämmtlich in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich aber in Äther, und von widerlich bitterem Geschmack; in geringen Mengen genommen,

Digitized by Google

wirken sie schlaf machend und betäubend, in großen Quantitäten höchst giftig und tödtlich. Ihre Lösungen setzen am negativen Pol das Morphin, am positiven die Säure ab. Sie schmelzen im Feuer zuerst und werden dann sämmtlich zerstört. Sie werden durch Salpetersäure geröthet, welche Eigenschaft sie mit den Brucinsalzen gemein haben, sich aber von diesen dadurch unterscheiden, daß sie nicht wie jene bei der Zersetzung durch Electricität am positiven Pole eine Röthung erzeugen. Von den Ätzalkalien werden sie zwar zersetzt und das Morphin entweder als weißes Pulver oder in Krystallen niedergeschlagen, aber das ausgeschiedene Morphin löst sich bei geringem Überschuß des Alkali leicht wieder auf, was auch der Fall ist, wenn eine sehr verdünnte Auflösung eines Morphinsalzes mit Ammoniak im Überschuß versetzt wird, wo sich erst beim Erwärmen ein Niederschlag zeigt. Durch Jodsäure werden sie in rothbraunen Flocken gefällt; ihre sehr verdünnten Lösungen reduciren und desoxydiren die Goldauflösung, die eine blaue Farbe annimmt, die Silberlösung, die schwarz wird, und die violette, mineralische Chamäleonlösung, die vorübergehend grün erscheint. Der Wirkung der Gallustinctur auf die Morphinsalze ist schon oben gedacht worden. Charakteristisch ist die mehr oder weniger tiefblaue Farbe, welche die Morphinsalze in der Eisenchloridauflösung oder überhaupt in der Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes hervorbringen. Freie Säuren heben die Färbung wieder auf, sie erscheint aber aufs Neue, wenn die Säure mit einem Alkali gesättigt wird. Die blaue Farbe wird ferner auch zerstört durch Erhitzen, durch Alkohol und durch Essignaphtha, aber nicht durch Äther. Die neutralen Morphinsalze bestehen aus 1 At. Base und 1 At. Säure. Eine geringe Menge Säure ist jedoch schon hinreichend, um eine große Menge Morphin zu neutralisiren.

Das mekonsaure Morphin kommt im Opium vor, ist nicht krystallisirbar, röthet die Eisenoxydsalze und ist leicht in Wasser und Alkohol löslich. Es verdient als Arzneimittel angewandt zu werden.

Das schwefelsaure Morphin, welches sich nach Robiquet (Ann. d. Ch. et d. Ph. LIII. S. 430) im Opium gebildet vorfindet und zum öftern von ihm erhalten wurde, wenn er concentrirte Opiumauflösungen lange Zeit sich selbst überließ, schießt in bündelförmig zusammengehäuften, seidenglänzenden Nadeln an, und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht auflöslich; von ersterem erfordert es nicht mehr als ohngefähr sein doppeltes Gewicht zur Lösung. Es besitzt einen starken, dem Krähenaugenextract am nächsten kommenden, zum wahren salzigen sich hinneigenden Geschmack. Das lufttrockne, krystallisirte, schwefelsaure Morphin enthält nach Liebig 9,64 PC. Krystallwasser, welches ihm beim Erhitzen bis auf 96° R. entzogen werden kann; an der Luft liegend nimmt es aber den verlornen Antheil Wasser aus derselben wieder auf. Außerdem enthält dieses Salz noch 4,66 PC. chemisch gebundenes Wasser, welches durch die Hitze nicht ausgetrieben wird, aber durch Verbrennen des Salzes mit Kupferoxyd auszumitteln ist. Es ist aus 1 At. Morphin, 1 At. Schwefels., 2 At. Wasser und 4 At. Krystallwasser zusammengesetzt. Das schwefelsaure Morphin kann noch einmal so viel

Digitized by Google

Säure, als es enthält, aufnehmen, und damit ein saures, noch nicht näher bestimmtes Salz darstellen.

Das salpetersaure Morphin, durch Auflösen des Morphins in verdünnter Salpetersäure dargestellt, ist neutral, in sternförmig zusammengehäuften Nadeln krystallisirend und in dem 1½fachen seines Gewichts Wasser sich auflösend. — Das salzsaure Morphin, welches man auch durch wechselseitige Zersetzung eines etwas eingeengten, wässerigen Opiumauszuges und einer Chlorcalciumlösung auf die oben nach Gregory angegebene Weise bereiten kann, schießt beim Erkalten seiner Auflösung in zarten, weißen, seidenglänzenden Nadeln oder Säulen von sehr bitterem Geschmack an, welche in 16—20 Theilen kaltem und ihrem gleichen Gewicht kochendem Wasser, so wie in Alkohol löslich sind. Dampft man die Auflösung dieses Salzes zu weit ab, so gesteht die ganze Masse beim Erkalten. Setzt man einer Auflösung des neutralen, salzsauren Morphins von 1,020 spec. Gewicht in der Kälte Salzsäure zu, so gesteht sie, wie Gregory bemerkt hat, in einigen Augenblicken zu einer krystallinischen Masse, und die getrockneten Krystalle sind vollkommen neutral. — Das zitronensaure Morphin wird als Arzneimittel im unreinen Zustande unter dem Namen schwarze Tropfen und als Liquor Citratis Morphii in England häufig gebraucht. Letzterer wird dargestellt durch Zusammenreiben von 2 Th. Opium, 4 Th. krystallisirter Zitronensäure mit 24 Th. Wasser und 24stündige Maceration und nachheriges Filtriren.

Das essigsaure Morphin, Morphium aceticum, Acetas morphicus ist dasjenige Morphiumsalz, welches bis jetzt am häufigsten als Arzneimittel angewendet wird. Zu seiner Darstellung wird das fein zerriebene und mit etwas Wasser vermengte Morphin mit der mit einer gleichen Quantität destillirtem Wasser verdünnten, concentrirten Essigsäure neutralisirt und die heiß filtrirte Flüssigkeit bei sehr gelinder Wärme bis zum Krystallisationspunkt oder bis zur Trockne abgedampft. Bei dem Abdampfen der Auflösung ist starke Hitze sorgfältig zu vermeiden, weil die essigsauren Salze und folglich auch das essigsaure Morphin leicht einen Theil der Säure verlieren, wodurch dann das Salz nur theilweise löslich in Wasser ist. Zweckmäßiger möchte es daher nach Döbereiner (Handbuch der pharmac. Chemie S. 693) seyn, das Morphin in einem Uhrglase mit concentrirter Essigsäure zu befeuchten und an warmer Luft wieder trocken werden zu lassen. Sollte eine Probe des trocknen Rückstandes sich nicht ganz im Wasser auflösen, so ist derselbe noch einmal mit Essigsäure zu behandeln. Ein Überschuß von Essigsäure schadet nicht, weil derselbe in der Wärme abdampft. Das essigsaure Morphin krystallisirt in feinen, büschelförmigen, vereinigten Nadeln, ist in Wasser leicht, in Alkohol weniger leicht auflöslich. Das zur Trockne verdunstete Salz ist ein weißliches Pulver, das sich ebenfalls ohne Rückstand in Wasser leicht auflösen muß. Der Geschmack desselben ist stark bitter. Schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft läßt das essigsaure Morphin bei schlechter Aufbewahrung die Säure zum Theil fahren und wird nach

Digitized by Google

Verhältniß unlöslich, worin zum Theil die Ursache zu suchen ist, von der großen Verschiedenheit in der Wirksamkeit, wenn es nehmlich selbst in sehr großen Dosen keine schädliche Wirkung auf den lebenden, thierischen Organismus ausgeübt hat (s. Frorieps Notizen V. Nr. 7. S. 95.) Das krystallisirte, essigsaure Salz ist jedoch an der Luft weit beständiger, als das zur Trockne abgedampfte. Wird ein Theil des Salzes in 500 Theilen Wasser aufgelöst, so entsteht auf Zusatz von Ätzammoniakflüssigkeit keine Trübung und erst nach starker Agitation setzen sich an den Wänden des Gefäßes Krystalle ab. Ein Theeaufguß bewirkt in der Auflösung des essigsauren Morphins einen reichlichen Niederschlag, dagegen Thierleim, so wie Aufguß von gebranntem Kaffee keine Reaction darauf zeigen. Ein mit Narkotin verunreinigtes Salz schmeckt weniger oder gar nicht bitter, ist im Wasser und Ätzkalien nur wenig oder gar nicht löslich, und zeigt auch sodann nur undeutliche oder keine den Morphinsalzen eigenthümliche Reactionen.

Um bei Vergiftungen mit essigsaurem Morphin, dasselbe in den ausgebrochenen Massen, im Magen und den Eingeweiden erkennen zu können, soll man nach Laſſaigne (Berl. Jahrb. XXVI. 2. S. 52) die zu untersuchende Flüssigkeit, falls sie alkalisch reagirt, mit Essigsäure neutralisiren, um das zersetzte, essigsaure Morphin wieder herzustellen und sie dann bei gelinder Wärme abrauchen. Hat man es mit einer festen Masse, z. B. dem Magen zu thun, so ist dieser etwa 10 Minuten lang mit Wasser, das mit etwas Essigsäure angesäuert worden ist, zu kochen und die erhaltene Abkochung auf die angegebene Weise zu behandeln. Der Rückstand wird mit Alkohol digerirt, welcher das Morphinsalz nebst andern Stoffen auflöst, der Alkohol in gelinder Wärme verdampft und die zurückbleibende Materie in Wasser aufgelöst, um die fettartige Substanz abzusondern. Aus der wässerigen Auflösung entfernt man durch Bleizuckerlösung die färbenden und thierischen Bestandtheile, scheidet das im Überschuß zugesetzte Bleisalz durch etwas hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas, und läßt die filtrirte Flüssigkeit, welche außer dem essigsauren Morphin noch verschiedene Salze enthält, freiwillig oder im luftleeren Raume, mit Hülfe concentrirter Schwefelsäure verdunsten, wo dann das essigsaure Morphin freiwillig, noch mit andern Salzen ꝛc. verunreinigt, anschießt. Es läßt sich an seinen Eigenschaften erkennen und vorzüglich an der orangerothen Färbung durch Benetzung mit Salpetersäure, an der Blaufärbung der Eisensalze, so wie daran, daß auf einen Zusatz von Jodsäure oder von jodsaurem Kali, wenn auch nur $\frac{1}{10000}$ Gran von reinem oder essigsaurem Morphin vorhanden ist, augenblicklich die braunrothe Färbung entsteht, welche Reaction nach Serullas von keiner der übrigen Pflanzenbasen hervorgebracht wird. Duflos empfiehlt, um das Morphin aus Flüssigkeiten, die organische Stoffe aufgelöst enthalten, abzuscheiden, dieselben mit einer entsprechenden Menge Kalibicarbonat zu vermischen, vom Bodensatze abzufiltriren und dann bis auf $\frac{2}{3}$ abzudampfen. Das Kalibicarbonat scheidet in der Kälte verschiedene Stoffe aus der Flüssigkeit ab, das Morphin aber erst in der Hitze, welches letztere dann auf einem Filter zu sammeln, mit kaltem

Digitized by Google

Wasser auszuwaschen und hierauf in siedendem Alkohol aufzulösen ist, wo es beim Erkalten krystallisirt und an seinen Eigenschaften erkannt werden kann.

Pelletier (Ph. C. B. 1833. S. 251) fand im Opium einen neuen krystallisirbaren Körper, den er mit dem Namen Paramorphin bezeichnete, darum, weil er dieselbe Zusammensetzung wie das Morphin haben soll. Couerbe nennt denselben Stoff Thebain, behauptend der Name Paramorphin sey falsch, da sich aus der Analyse der Isomerismus mit dem Morphin nicht ergebe. Kanne (Annal. d. Pharm. XLX. S. 7) fand das Thebain zusammengesetzt aus 25 At. Kohlenstoff, 2 At. Stickstoff, 28 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff. Die Darstellung desselben geschieht nach Pelletier (Ph. C. B. 1835. S. 898) auf folgende Weise: Man behandelt die filtrirte, wässerige Lösung des Opiums mit Kalkmilch, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser aus, bis dieses farbig durchgeht, trocknet ihn und behandelt ihn mit kochendem Alkohol. Durch Abdampfen der alkoholischen Tinktur, welche weder beim Verdunsten noch beim Erkalten Morphin abscheidet (welches letztere sich in dem kalkhaltigen Waschwasser aufgelöst befindet) wird eine braune, körnige Masse erhalten, die, mit Äther ausgezogen, viel schwarze, extractartige Materie ungelöst läßt, wogegen der ätherische Auszug einen braunen, krystallinischen Rückstand gibt. Man löst diesen in einer Säure, fällt ihn mit Ammoniak und läßt ihn von neuem aus Alkohol oder Äther krystallisiren. Man erhält so das reine Thebain (Paramorphin). Dasselbe ist weiß, in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Äther auch in der Kälte leicht löslich, krystallisirt beim Erkalten der heißen Lösungen und bei freiwilliger Verdampfung in Nadeln, welche über den Rand der Schale steigen. Schwache Säuren lösen es, geben aber damit keine krystallisirbaren Salze, Alkalien fällen es wieder aus; in diesen ist es unlöslich, wenn die Laugen nicht sehr concentrirt sind; aus den sauren Lösungen erhält man nie Krystalle. Es bläut die Eisensalze nicht wie das Morphin; schmilzt bei 150°, ist nicht flüchtig bei höherer Temperatur, aber zersetzbar zu den gewöhnlichen Produkten stickstoffhaltiger Alkaloide, wird von Salpetersäure gelb, nicht roth, erweicht sich und schmilzt gewissermassen ehe es sich löst. Mit der Salzsäure scheint es wenigstens zwei Verbindungen einzugehen und die saure Verbindung die doppelte Menge Säure der andern zu enthalten; beide Verbindungen sind braun und harzartig. Werden 6 Gran Thebain mit etwa ½ Unze salpetersäurehaltiger Schwefelsäure in einer 4 Unzenflasche geschüttelt, so entsteht augenblickliche, nach und nach dunkel werdende Röthung, in dünnen Lagen gelblich erscheinend. Bei gleicher Behandlung mit Schwefelsäure, die nur Spuren Salpetersäure enthält, entsteht nur eine gelblichrosenrothe Färbung. Das Thebain wirkt auf den Organismus sehr giftig ein; es hat in seiner Wirkung viel Ähnlichkeit mit Strychnin.

Einige Varietäten des Opiums liefern noch eine anderweitige Substanz, die jedoch nicht constant in demselben vorkommt und welche Pelletier mit dem Namen Pseudomorphin bezeichnete. Fällte man die wässerige Lösung eines solchen Opiums mit Ammoniak, so wurde ein sehr narkotinreiches Mor-

Digitized by Google

phin erhalten, welches trotz mehrerer Krystallisationen immer noch Narkotin zurückbehielt. Man behandelte ein solches Morphin mit Ätznatrumlauge, um das Narkotin ungelöst zurückzulassen, sättigte die Lösung mit Schwefelsäure, fällte das Morphin mit Ammoniak, filtrirte und erhielt beim Abdampfen der Flüssigkeit einen weißen schuppigen Rückstand, den man durch Auswaschen mit Wasser, Wiederauflösen in einer sehr großen Menge heißen Wassers in glimmerartigen Schüppchen krystallisirt erhält. Wasser von 14° C. löst in diesem Zustande nur $\frac{1}{10000}$ davon, im Kochen $\frac{1}{850}$; die heiße Lösung krystallisirt beim Erkalten. Kocht man dieses schwefelsaure Pseudomorphin mit etwas ammoniakalischem Wasser, so wird es matt, noch unlöslicher und gibt 8,85 PC. Schwefelsäure ab. Das Pseudomorphin ist in absolutem Alkohol und Äther wenig löslich, etwas mehr in Alkohol von 36° B., es ist weder flüchtig noch vollkommen schmelzbar, sondern zersetzt sich in der Hitze unter Ausgabe der gewöhnlichen Produkte. Von Ammoniak wird es nicht merklich, von Ätzkali und Ätznatrum in großer Menge gelöst und durch Säuren aus den Lösungen gefällt, von Vitriolöl gebräunt und zersetzt, von Salpetersäure geröthet und endlich in Sauerkleesäure verwandelt. Durch Eisenoxydsalze wird es geblaut, die Färbung verschwindet durch Säureüberschuß; von Eisenchlorid wird es in merklicher Menge zu einer blauen, beim Erhitzen schmutzig grün werdenden Lösung aufgenommen, welche durch Ammoniakzusatz nur leicht gefällt und weinroth gefärbt wird und aus welcher man das Pseudomorphin nur völlig zersetzt wieder erhalten kann. Den Namen Pseudomorphin hat es von Pelletier wegen des Verhaltens zu Eisenoxydsalzen erhalten. Übrigens ist dasselbe nicht im Geringsten schädlich, welches sehr merkwürdig ist, da das Morphin sehr giftige Eigenschaften besitzt.

Die Mekonsäure, Opiumsäure, Mohnsäure (Acidum meconicum) findet sich an Morphin gebunden im Opium und in unseren unreifen Mohnköpfen. Die beinahe reifen Mohnköpfe enthalten aber nach Winkler weder Mohnsäure noch Morphin. Ihre Darstellung geschieht nach Sertürner auf die Weise, daß man eine wässerige Opiumlösung durch Ammoniak fällt, dann nach dem Filtriren das überschüssig zugesetzte Ammoniak durch Erwärmen verjagt und so lange Chlorbaryumlösung hinzusetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der aus Baryterde, Mohnsäure, Extractivstoff und etwas Morphin bestehende Niederschlag wird mit destillirtem Wasser ausgewaschen und bei mäßiger Wärme getrocknet. Zur Abscheidung des Extractivstoffs ist er mit Alkohol zu digeriren und dann durch eine dem Baryt angemessene Menge sehr verdünnter Schwefelsäure (auf 60 Gran mohnsauren Baryt 100 Gran Wasser, welches zuvor mit 24 Gran Schwefelsäure gesäuert worden) zu zersetzen, die filtrirte Flüssigkeit höchst langsam abzudampfen und an einem kalten Ort der Krystallisation zu überlassen. Robiquet gibt folgende Vorschrift zur Gewinnung einer reinen Säure: Man extrahirt Opium vollständig zu wiederholtenmalen mit Wasser von + 38° und verdampft den Auszug, unter Zusatz von etwas grob gepulvertem Marmor zur Sättigung der freien Säure, bis zur Syrupsconsistenz, vermischt ihn mit einer

Digitized by Google

concentrirten Lösung von Chlorcalcium, bringt sie zum Aufkochen und gießt sie in Gefäße zum Abkühlen. Durch Tauschverbindung entsteht mekonsaure Kalkerde, die niederfällt, und zwar um so vollständiger, je concentrirter die Lösung vor der Zumischung des Chlorcalciums war. Nach Zusatz von kaltem Wasser wird die Flüssigkeit abfiltrirt, welche man zur Bereitung des Morphins verwenden kann, die abgesetzte mekonsaure Kalkerde ausgepreßt und ein Theil derselben mit 10 Theilen Wasser angerührt, welches zuvor bis zu ungefähr + 90° erhitzt worden, aber nicht darüber, weil sonst die Mekonsäure eine Veränderung erfahren würde. Zu diesem Gemenge setzt man unter fleißigem Umrühren Salzsäure, bis sich die mekonsaure Kalkerde bis auf ein wenig Gyps, der sich zugleich aus der Opiumlösung mit niederschlägt, aufgelöst hat. Die Lösung, noch heiß filtrirt, setzt beim Erkalten in großer Menge zweifach mekonsaure Kalkerde in leichten, perlmutterglänzenden Krystallnadeln ab, die auf ein Seihtuch zu nehmen, auszupressen, wieder in + 90° warmen Wasser zu lösen und mit halb so viel concentrirter Salzsäure zu versetzen sind, als ursprünglich die angewandte mekonsaure Kalkerde an Gewicht betrug. Nach kurzer Digestion des Gemisches bei + 90 läßt man dasselbe erkalten, wo während dem Erkalten die Mekonsäure krystallisirt. Ein Theil der sauren, mekonsauren Kalkerde, der Zerlegung entgehend, bildet leichtere und feinere Krystalle, die sich abschlämmen lassen und einer neuen Behandlung mit Salzsäure zu unterwerfen sind. Die krystallisirte Säure darf beim Erhitzen auf einem Platinblech keinen Rückstand hinterlassen, widrigenfalls sie mit Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisirt werden muß. Zur gänzlichen Reindarstellung, da sie gewöhnlich noch gefärbt erscheint, ist die Säure mit dem 3 bis 4fachen Gewicht Wasser zu einem feinen Pulver zu zerreiben, mit einer concentrirten Ätzlauge zu sättigen, die entstandene breiartige Masse gelinde zu erhitzen und nöthigenfalls etwas Wasser zuzusetzen, um eine vollständige Auflösung herzustellen. Beim Erkalten scheidet sich ganz weißes, mekonsaures Kali ab, das man von der gefärbten Lauge auspreßt, in welcher noch etwas Salz zurückbleibt, das durch Verdampfen zu erhalten ist, aber keine reine Säure liefert. Zur Trennung der Säure ist das zuerst erhaltene, weiße, mekonsaure Kali in warmem Wasser aufzulösen und mit überschüssiger Salzsäure zu versetzen, wo beim Erkalten die völlig reine Säure krystallisirt. Zu bemerken ist noch, daß sämmtliche anzuwendende Materialien eisenfrei seyn müssen und daß man auch die Filter vorher mit verdünnter Salzsäure von einem Eisengehalt befreien muß, weil sonst die Flüssigkeit roth gefärbt werden würde. Winkler (B. Rep. 45. S. 460) empfiehlt folgende Methode zur Darstellung der Mekons.: Man fällt den, durch Versetzen mit Ammoniak von Morphin befreiten Opiumauszug mit überschüssigem Chlorcalcium, wäscht den sich ausscheidenden Niederschlag (unreinen, mekonsauren Kalk) sorgfältig aus, suspendirt ihn im 6—8fachen Volumen dest. Wasser, erhitzt das Gemisch im Wasserbade und setzt dann so lange Salzs. hinzu, bis die ganze Masse des Niederschlags in ein krystallinisches Pulver umgeändert ist. Hierbei geht der anfangs erhaltene neutrale mekons. Kalk in sauren mekons. Kalk

Digitized by Google

über, welcher nun im Wasser suspendirt und (144 Grammen davon) durch mehrtägige Digestion mit (52 Gran) Kleesäure zersetzt wird. Die heiß filtrirte Flüssigkeit setzt Krystalle ab, welche noch einen Kalkgehalt verrathen und etwas gefärbt sind; sie werden wieder aufgelöst, die Auflösung durch gereinigte Thierkohle entfärbt und durch Verdunsten derselben erst mekonsaurer Kalk in blendend weißen, feinen Krystallen, bei weiterm Verdunsten aber freie, zwar noch etwas gefärbte, aber im Feuer keinen kohlensauren Kalk mehr zurücklassende Mekonsäure erhalten. — Die Mekonsäure bildet glimmerartige Blättchen oder große, rautenförmige, weiße Krystalle, die luftbeständig sind, bei + 100 C. undurchsichtig erscheinen und dabei 21,5 PC. Krystallwasser verlieren; beim Auflösen in kochendem Wasser aber das verlorne Wasser wieder aufnehmen und beim Erkalten die wenigen Krystalle darstellen. Die Mekonsäure löst sich in 4 Theilen kochendem Wasser, auch leicht in Alkohol und Äther, röthet Lakmus, schmeckt anfangs sauer und kühlend, dann unangenehm bitter. Wird die geschmolzene, ruhig wie Öl fließende Mekonsäure über 125° C. erhitzt, so sublimirt anfangs Pyromekonsäure, dann folgt etwas verdünnte Essigsäure, später auch brenzliches Öl in Begleitung der gewöhnlichen Gase. Bei vorsichtiger Erhitzung geht sie fast ganz in Pyromekonsäure über. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser verwandelt sie sich unter Entwicklung von kohlensaurem Gas und unter Braunfärbung in eine andere Säure, die Robiquet mit dem Namen Paramekonsäure bezeichnet. Concentrirte Salpetersäure wirkt äußerst heftig auf die Mekonsäure ein, so daß man nur mit kleinen Mengen auf einmal operiren darf, widrigenfalls die Mischung umhergeschleudert wird; es bildet sich dabei viel Sauerkleesäure. Silbersalpeter bringt in der wässerigen Auflösung der Mekonsäure einen Niederschlag hervor, der, mit Salpetersäure aufgelöst und erwärmt, in wenigen Augenblicken eine heftige Reaction unter Kohlensäuregasentwicklung hervorbringt, ohne daß sich dabei Dämpfe von salpetriger Säure zeigen. Dabei trübt sich die Flüssigkeit und setzt Flocken von Cyansilber in Menge ab. Der Stickstoff des Cyans kommt von der Salpetersäure und der Kohlenstoff von der Mekonsäure. In der Flüssigkeit findet sich sauerkleesaures Silberoxyd. Ist zu viel Salpetersäure vorhanden, so bekommt man nur wenig Cyansilber (s. Liebig in den Ann. d. Ph. V. 286). Vitriolöl wirkt nach langem Sieden zerlegend auf die Mekonsäure ein. Mit den Basen gibt die Mekonsäure neutrale, leicht auflösliche Salze, von denen wohl manche als Verbindungen von Pyromekonsäure oder Paramekonsäure mit Basen angesehen werden dürften. Die mekonsauren Salze geben nicht für sich, aber wohl mit fixen Mineralsalzen erhitzt, ein Sublimat von Pyromekonsäure aus. Die alkalischen Salze lösen sich nicht in Alkohol, und die meisten erdigen und die metallischen Mekonate sind schwer löslich. Charakteristisch ist die Reaction der Säure und ihrer Salze auf die oxydirten Eisenauflösungen, deren Farbe sie mehr oder weniger in Blutroth umändern. Eisenchloridlösung zeigt noch $\frac{1}{120000}$ Mekonsäure durch eine gelbrothe Färbung an. Die Farbe bleicht im Sonnenlichte aus, kehrt aber im Dunkeln wieder zurück.

Digitized by Google

Die schwarze Farbe der Tinte wird in die blutrothe umgewandelt. Eisenoxydulsulphat bringt in der Auflösung der Mekonsäure einen hochrothen Niederschlag hervor; bei $\frac{1}{2500}$ Mekons. entsteht nur noch ein sehr schwaches Roth. Silberauflösung fällt die Mekonsäure weiß, der Niederschlag ist in überschüssiger Mekonsäure auflöslich. Der Kupfervitriol wird durch die Mekonsäure schön smaragdgrün gefärbt, nach einiger Zeit entsteht ein pulveriger, blaßgelber Bodensatz. Die grüne Farbe entsteht aus der blauen des unzersetzten Vitriols und der gelben Farbe des mekonsauren Kupferoxyds. Aus der salzsauren Goldauflösung scheidet die Mekonsäure das Gold metallisch auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Nach Liebig besteht die wasserfreie Mekonsäure aus 7 At. Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff und 7 At. Sauerstoff. Die bei 80° R. getrocknete Säure enthält noch 1 At. Hydratwasser und die krystallisirte Säure auch noch mehrere Atome Krystallwasser.

Die Paramekonsäure, von Liebig Metamekonsäure genannt, bildet sich, wie schon erwähnt wurde, durch anhaltendes Kochen der Mekonsäure mit Wasser und noch leichter, wenn man dem Wasser etwas einer stärkern Säure, z. B. Salzsäure, zusetzt. Liebig hat gezeigt, daß von 2 At. Mekonsäure, 2 At. Kohlensäure weggehen, so daß 1 At. Metamekonsäure übrig bleibe. Die letztere ist zusammengesetzt aus 12 At. Kohlenstoff, 8 At. Wasserstoff und 10 At. Sauerstoff. Sie erscheint in körnigen, harten, gewöhnlich gefärbten Krystallen, ist aber im reinen Zustande farblos und erfordert wenigstens 16 Theile Wasser zur Auflösung. Sie röthet die Eisensalze stark, verhält sich auch in der Hitze und gegen Mineralsäuren der Mekonsäure analog. Ihre Salze scheinen weniger auflöslich zu seyn, als die mit der Mekonsäure dargestellten.

Die Pyromekonsäure, die durch trockne Destillation sowohl der Mekonsäure als der Metamekonsäure sich bildet und von dem anhängenden Öl und der Feuchtigkeit durch Auspressen zwischen Filtrirpapier zu befreien und dann in heißem Wasser oder Alkohol aufzulösen ist, krystallisirt beim Erkalten der Auflösung in farblosen Krystallen, läßt sich ohne Rückstand umsublimiren, schmilzt bei + 120 bis 125° C. gleich einem Öl fließend und verbindet sich mit Basen zu leicht auflöslichen Salzen, mit Ausnahme des Bleisalzes, das fast unlöslich ist. Im krystallisirten Zustande besteht sie aus 10 At. Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff, 5 At. Sauerstoff und 1 At. Wasser.

Bei Vergiftungen mit Opium haben wir vorzüglich unsere Aufmerksamkeit auf die Mekonsäure zu richten, da diese sich durch ihre Reaction auf Eisenoxydsalze so sehr charakterisirt. Im voraus verdient bemerkt zu werden, daß bei Vergiftungen mit Opium dasselbe in viel größerer Menge in dem Inhalte des Dickdarms sich findet, als in dem des Dünndarms, und in diesem mehr, als in dem Magen, und daß die innere Haut des Magens aufgetrieben und röthlich erscheint. Ferner verdient bemerkt zu werden, daß die Contenta stets Eiweißstoff enthalten, und dieser mit der Mekonsäure eine im Wasser unlösliche Verbindung eingeht. Daher darf man nicht die flüssigen Theile der Contenta abfiltriren und untersuchen, die Contenta auch nicht mit

Digitized by Google

Wasser anrühren und dieses wieder abfiltriren, sondern es müssen dieselben, so wie sie ausgemacht sind, untersucht werden. Bei dem Magen zieht man selbst die innere Haut oder kratzt sie mit einem scharfen Messer ab und zieht diese gleichzeitig mit in Untersuchung. Die Untersuchung ist nach Wiggers (die Trennung und Prüfung metallischer Gifte ꝛc. S. 54) auf folgende Weise anzustellen: Man rührt die zu untersuchenden Materien mit Wasser zum dünnen Brei an, durchmischt diesen innig mit einer angemessenen Portion gebrannter Bittererde und digerirt das Ganze unter fortwährendem Umrühren etwa eine halbe Stunde hindurch, steigert die Hitze aber nicht ganz bis zum Kochen. Nach beendigter Digestion bringt man das Ganze auf ein Filter und läßt das Flüssige abtropfen. Bei der Digestion bildet sich nun mekonsaure Bittererde, die im Wasser auflöslich ist, folglich in der durchgelaufenen Flüssigkeit gefunden werden muß. Man vermischt die durch Filtration möglichst geklärte Flüssigkeit mit ein wenig Eisenchlorid, welches man durch Auflösen des krystallisirten im Wasser erhalten hat, damit solches keine freie Salzsäure enthalte. Durch das Hinzumischen von diesem Eisenchlorid entsteht aber nicht sogleich die bekannte kirschrothe Färbung der Flüssigkeit, wenn Mekonsäure vorhanden ist, sondern nur ein schmutzig grauweißer Niederschlag, weil die zu prüfende Flüssigkeit stets alkalisch reagirt. Man setze nun ein wenig Salzsäure hinzu, wo nach und nach die kirschrothe Färbung unverkennbar hervorgerufen wird, während jener Niederschlag größtentheils verschwindet. Dabei ist es zweckmäßig, die Salzsäure nach dem Zumischen von Eisenchlorid in kleinen Portionen zuzusetzen, indem so die Menge derselben nach dem Erscheinen der rothen Farbe regulirt werden kann; denn setzt man sie vorher zu, so kommt leicht zu viel hinein, wodurch die kirschrothe Färbung auch aufgehoben werden kann.

Das Narkotin, Opium, Desrosnesche Salz, welches zu den nicht alkalischen organischen Salzbasen gehört, ist nach Berzelius und Brandes im Opium an eine Säure gebunden, nach Pelletier und Robiquet aber im freien Zustande darin enthalten. Außer dem Opium findet es sich auch noch in dem Milchsaft anderer Papaverarten. Man erhält das Narkotin nach Duflos aus dem zur Gewinnung des Morphins mit Wasser erschöpften Opium, wenn dieser Rückstand mit Alkohol von 80 PC. ausgezogen wird. Von den alkoholhaltigen Auszügen wird der Alkohol bis auf ⅓ abdestillirt und der noch kochendheiße Rückstand auf ein flaches Gefäß ausgegossen. Nach 24 Stunden hat sich daraus das Narkotin zum größten Theil in gefärbten, büschelförmig vereinigten Nadeln herauskrystallisirt, die man mit kaltem Alkohol abwäscht und durch Umkrystallisiren reinigt. Ein anderes Verfahren, das Narkotin darzustellen, besteht darin, das gepulverte Opium mit Äther auszuziehen, von den vereinigten ätherischen Auszügen den Äther bis zu ungefähr ¼ Rückstand abzudestilliren, die rückständige Flüssigkeit von dem zähen braunen Absatz abzugießen und in einer Schale der freiwilligen Verdunstung zu überlassen, wo sich viele bündel- und sternförmig vereinigte prismatische Krystalle ausscheiden, mit noch etwas brauner Substanz. Durch

Digitized by Google

Abspühlen mit Äther werden die Krystalle ganz weiß erhalten. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit gibt durch ferneres Verdunsten noch mehr Krystalle, die ebenfalls wie die vorigen zu reinigen sind. Der oben erwähnte Absatz und die nicht mehr krystallisirende Ätherflüssigkeit werden zur Entfernung des Äthers erwärmt, der Rückstand zuerst mit Wasser und dann so oft mit Alkohol ausgekocht, als dieser sich beim Erkalten noch trübt. Aus den alkoholischen Auszügen scheidet sich beim Erkalten noch ein Antheil Narkotin aus. Dieses sämmtlich erhaltene Narkotin, in welchem sich durch Digestion mit verdünnter Phosphorsäure eine flüchtige Säure nachweisen läßt, wird in Salzsäure aufgelöst, die Auflösung mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet und in kochendem Alkohol aufgelöst, aus welcher Auflösung beim Erkalten das Narkotin herauskrystallisirt, welches durch Umkrystallisiren gereinigt werden muß. Brandes (Annal. d. Ph. II. 274) hat gezeigt, daß das aus der Ätherlösung krystallisirende Narkotin verschieden ist von demselben Narkotin, nachdem man es in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt hat, wobei die eigene Säure mit der Salzsäure mit dem Ammoniak verbunden bleibt. Das reine Narkotin bildet platte, sternförmig zusammengehäufte, vierseitige Prismen oder plattgedrückte Nadeln oder erscheint, aus seinen sauren Auflösungen gefällt, als ein weißes lockeres Pulver. Das noch säurehaltige Narkotin krystallisirt dagegen in weißen, durchsichtigen, dünnen, mitunter ¼ Zoll langen Prismen, die an der Luft undurchsichtig werden. Das Narkotin ist luftbeständig, geschmack- und geruchlos, wirkt, selbst in bedeutender Menge eingenommen, nach Orfila nicht giftig und nicht narkotisch, schmilzt in gelinder Hitze und wird in höherer Temperatur zerstört, unter Ausstoßung eines dicken braunen Rauchs von eigenthümlichem, benzoeartigem Geruch; im Platinlöffel erhitzt entzündet es sich bald, brennt mit lebhaftem Funkensprühen und hinterläßt eine lockere Kohle. Das Narkotin ist in kaltem Wasser unlöslich (nach Brandes löst Wasser von + 19° C. $\frac{1}{1500}$ Th. reines Narkotin und $\frac{1}{2500}$ Th. säurehaltiges Narkotin auf), von kochendem erfordert das reine 600 Theile, das noch säurehaltige Narkotin 7000 Theile zur Auflösung; bei Duflos Versuchen nahmen 1000 Gran Wasser von 1 Gran Narkotin auch im Sieden nichts auf. Von 96 proc. kaltem Alkohol erfordert es 120 Theile, von kochendem 24 Theile zur Auflösung. (Nach Brandes löst sich das reine Narkotin weit leichter in Alkohol auf, als das säurehaltige). Äther löst es ziemlich reichlich auf, und weit mehr noch in der Wärme (nach Brandes lösen 12 Th. kochender Äther 1 Th. reines und 29 Th. säurehaltiges Narkotin auf). Liebig (Ann. der Ph. III. 2 St. S 129) ist jedoch der Meinung, daß das angegebene Verhalten des Narkotins, in sofern es sich von dem säurehaltigen unterscheidet, eher in der feinen Zertheilung, als in einem solchen Säuregehalt seinen Grund habe. Auch ätherische und fette Öle, mit Ausnahme des Terpentinöls, lösen das Narkotin auf; seine Lösungen schmecken sehr bitter, reagiren aber nicht alkalisch. Die Alkalien fällen das Narkotin aus seinen sauren Lösungen in weißen Flocken und sollen etwas mehr davon auflösen als das Wasser; nach Duflos jedoch

Digitized by Google

lösen Ätzlauge und Ätzammoniak nichts davon auf. Salpetersäure und Schwefelsäure haben in der Kälte keine Einwirkung auf das Narkotin; dagegen bringt eine Mischung beider Säuren eine schöne blutrothe Färbung hervor. Dieß ist so auffallend, daß man mit Hülfe des Narkotins noch 1 Th. Salpetersäure in 9216 Theilen Schwefelsäure deutlich erkennen kann. Werden 6 Gran Narkotin mit ½ Unze salpetersäurehaltiger Schwefelsäure geschüttelt, so entsteht zuerst eine gelbe, nach 7—8 Minuten aber eine rothe Färbung. Mit einer Schwefelsäure, die nur Spuren Salpetersäure enthält, erfolgt die blutrothe Färbung sogleich. — Das Narkotin verbindet sich mit den Säuren zu Narkotinsalzen, welche sehr bitter schmecken und sauer reagiren; mehrere derselben lassen sich krystallisirt erhalten, die meisten aber bilden nur eine gummiartige Masse. Die Narkotinsalze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; ihre wässerigen Lösungen werden durch Jodtinktur in kermesartigen Flocken, durch Gold- und Platinauflösung gelblichweiß, durch Gallustinktur in weißen, käsigen Flocken, desgleichen durch Alkalien, aber nicht durch Jodsäure gefällt. Auch vom zweifach kohlensauren Kali werden sie niedergeschlagen, aber nicht so vollständig, daß nicht beim Erhitzen der gefällten Lösung von neuem ein kleiner Niederschlag entstände. Beim Verdampfen zur Trockne mit Schwefelsäure werden sie gelb, dann roth und zuletzt schön grün gefärbt. Das Narkotin wird als Arzneimittel gegen Wechselfieber empfohlen. Nach Liebig besteht das Narkotin aus 2 At. Stickstoff, 40 At. Kohlenstoff, 40 At. Wasserstoff und 12 At. Sauerstoff.

Das schwefelsaure Narkotin wird erhalten, wenn man etwas verdünnte Schwefels. mit einer überschüssigen Menge säurefreiem Narkotin behandelt und die Auflösung dem freiwilligen Verdunsten überläßt, wo eine weiße, unkrystallisirbare, schwach ins Gelbliche spielende, zu dünnen Fäden ausziehbare, durchsichtige, gummiartige Masse zurückbleibt, die erst nach längerer Zeit erhärtet. Das salzsaure Narkotin, welches früher als eine unkrystallisirbare Verbindung gekannt war, hat Robiquet in Krystallen dargestellt. Leitet man Salzsäuregas über kaltes Narkotin, so wird das Gas unter Wärmeentwicklung absorbirt, und es entsteht ein trocknes salzsaures Narkotin, das zwar auf freie Säure reagirt, aber nicht sauer schmeckt. Es kann in Wasser aufgelöst und im Wasserbade zur Trockne verdunstet werden, ohne die Säure zu verlieren. Dasselbe ist auch der Fall, wenn liquide Salzsäure mit Narkotin gesättigt wird. Läßt man eine zur Syrupsconsistenz verdampfte Lösung des salzsauren Narkotins eine Zeitlang in einem Trockenschrank stehen, so bilden sich Krystallisationsgruppen, welche an Ausdehnung immer mehr zunehmen, so daß die ganze Masse zuletzt in ein Gewebe von Krystallnadeln übergeht. Nach dem völligen Austrocknen ist die Masse hart und durchsichtig. Das salzsaure Narkotin krystallisirt aber weit regelmäßiger, wenn das durch Verdunsten gewonnene trockne Salz in kochendem Alkohol gelöst und die Lösung zur Krystallisation befördert wird. Das essigsaure Narkotin entsteht, wenn man gerade so viel Narkotin in concentrirter Essigsäure auflöst, als die Säure zu einer klaren, schleimigen Lösung verwandeln kann, und

Digitized by Google

wenn man diese Lösung, die aus in Essigsäure aufgelöstem, essigsaurem Narkotin besteht, über Schwefelsäure im luftleeren Raume abdampft, wo die überschüssige Essigsäure fortgeht und das essigsaure Narkotin in Gestalt eines harten, farblosen, klaren, gummiähnlichen, in Wasser wieder vollkommen löslichen Salzes zurückbleibt. Wird aber die Auflösung des Narkotins in Essigsäure über freiem Feuer verdampft, so verflüchtigt sich die Essigsäure und reines Narkotin bleibt zurück. Pelletier gründete auf dieses Verhalten ein Verfahren, Narkotin von Morphin zu trennen, indem man die Auflösung des Gemengs in Essigsäure nur abzudampfen brauche, wobei die Essigsäure das Narkotin verlasse und dann beim Auflösen der Salzmasse in Wasser letzteres aufgelöst zurückbleibe. Da aber auch das essigsaure Morphin beim Abdampfen, wenn das Feuer nicht äußerst vorsichtig geleitet wird, leicht eine Zersetzung erleidet, so gewährt diese Methode kein sicheres Resultat.

Das Codein wurde von Robiquet im Opium gefunden und von ihm als eine neue alkalische Pflanzenbase erkannt. Bereitet man sich zur Darstellung des Morphins nach der oben beschriebenen Gregory'schen Methode aus einem Opiumauszug mittelst Chlorcalciums salzsaures Morphin, so gibt dieses beim Niederschlagen mit Ammoniak ungefähr ⅓ weniger Morphin, als das Salz, welches durch Vereinigung von gewöhnlichem Morphin mit Salzsäure erhalten wird. Es ist demnach jenem Gregory'schen Salz noch ein anderes beigemischt und Robiquet fand das erstere aus zwei Basen, nehmlich Morphin und Codein, bestehend. Letzteres, das Codein, bleibt in Gestalt eines Doppelsalzes mit Ammoniak, von welchem es nicht zersetzt werden kann, in der Flüssigkeit zurück. Fällt man daher das Gregory'sche Salz mit Ammoniak, verdampft die von dem ausgeschiedenen Morphin abfiltrirte Flüssigkeit, bis das überschüssige Ammoniak verschwunden ist, wobei sich noch etwas Morphin abscheidet, das man durch ein Filter absondert und verdampft dann vollends bis zum Krystallisiren des Salzes, so fällt auf Zusatz von Ätzlauge, unter Entwicklung von Ammoniak, das Codein als eine zähe, durchsichtige, fast wie Fett aussehende Masse nieder, welche sich allmählig mit Wasser verbindet, aufquillt, erstarrt und zuletzt, nach einigem wenigem Auswaschen mit Wasser, zu Pulver gerieben werden kann. Es wird getrocknet und mit Äther behandelt, der das Codein auflöst, mit Zurücklassung eines noch nicht näher erkannten Rückstandes, und wird daraus nach freiwilligem Verdunsten des Äthers in Gestalt einer dicken, zähen Masse erhalten, die, wenn etwas Wasser zur Ätherlösung gesetzt wird, bald farblose, nadelförmige Krystalle (Codein-Hydrat) bildet, in die sich zuletzt die ganze Masse verwandelt. Nach Winkler (B. Rep. 45. S. 459) erhält man Codein, wenn man aus dem kalt bereiteten Auszug des Opiums zuerst das Morphin durch Ammoniak, alsdann die Mekonsäure durch Chlorcalcium fällt, hierauf die Flüssigkeit zur Entfärbung mit Bleiertract behandelt, den Niederschlag trennt, das überschüssige Bleisalz aus der Flüssigkeit mit Schwefelsäure abscheidet, die von dem Bleivitriol abfiltrirte Lauge mit einem Überschuß von Ätzkali behandelt, die Mischung der Luft aussetzt, bis sich das überschüssige

Digitized by Google

freie Kali mit Kohlensäure sättigt und hierauf mit Äther schüttelt. Der Äther wird jetzt von dem schmierigen Gemisch durch Ausdrücken getrennt und dem freiwilligen Verdunsten überlassen, wo eine gelbliche, stark durchscheinende, nicht krystallisirte Verbindung zurückbleibt, die mit Salzsäure ein krystallisirtes Salz bildet, das sich wie salzsaures Codein verhält und bei Behandlung mit Ätzlauge reines Codein gibt. — Merk (Ann. d. Ph. XI. 279) scheidet das Codein auf folgende Weise ab. Das durch Natrum gefällte Morphin wird mit kaltem Alkohol behandelt, um das Codein aufzulösen; diese Solution wird mit Schwefelsäure gesättigt, durch Destillation vom Alkohol befreit, dann mit Wasser verdünnt, so lange dabei noch Fällung von in Wasser unlöslichen Substanzen erfolgt, hierauf filtrirt und zur Syrupsconsistenz abgedampft. Diese concentrirte Lösung des schwefelsauren Codeins wird nach dem Erkalten in einer geräumigen Flasche mit Äther übergossen und mit Ätzlauge im Überschuß stark geschüttelt. Der Äther löst das Codein auf, und läßt es nach der Verdunstung krystallisirt zurück. Berzelius (Jahresbericht 15. S. 286) fragt hierbei, ob das so erhaltene Codein frei von Narkotin sey? — Martens (Pharm. Centr.-Blatt 1836 S. 81) behandelte 24 Unzen zu Pulver zerriebenes Opium nach Wittstock's Angabe mit salzsaurem Wasser, versetzte den Auszug mit Kochsalz, fällte das Morphin durch Ammoniak und erhielt durch Verdampfen der von dem Morphin abfiltrirten Mutterlauge, das aus salzsaurem Ammoniak und salzsaurem Codein bestehende Doppelsalz. Dieses wird ausgepreßt, mit wenig Wasser gewaschen und mit etwas überschüssiger Ätzlauge behandelt. Das erhaltene, noch unreine, wahrscheinlich von anhängendem Weichharze etwas klebrige, aber bald krystallinisch erhärtende Codein, wird mit 36 Unzen Äther behandelt, von letzterem etwa die Hälfte durch Abdestilliren wieder gewonnen und durch langsames Verdunsten des in der Retorte rückständigen Fluidums das von Äther aufgenommene reine Codein, an Gewicht 7 Scrupel, ausgeschieden. — Henry (Ph. C. B. 1835. S 431) behandelte Opium mit lauem Wasser, filtrirte, engte die Flüssigkeit ein, fällte durch Ammoniak Morphin und Narkotin, dampfte die ammoniakalische Flüssigkeit ab, trennte sie von dem entstandenen Präcipitat, und setzte der auf ⅛ eingeengten Flüssigkeit einen concentrirten Galläpfelaufguß so lange zu, als noch ein Niederschlag erfolgte, wusch und drückte solchen gut aus, vermischte ihn dann mit einem leichten Überschuß von pulverisirtem gelöschtem Kalk, trocknete das Gemisch im Wasserbade so weit aus, daß es ein feines Pulver darstellte und behandelte es in der Wärme mit Alkohol bis zur gänzlichen Entschöpfung. Nach Abdestillation des Alkohols blieb ein brauner, bittrer, gewissermassen öliger Rückstand, welcher, vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure gesättigt, nach zweimaliger Reinigung seidenartige Krystalle gab, aus deren Lösung Kalilauge das Codein mit weißer Farbe fällte.

Das Codein bildet zarte, kleine, fast farblos durchsichtige Nadeln, bei ganz freiwilligem Verdunstenlassen der ätherischen Codeinauflösung aber sind solche büschelförmig zusammengehäuft; sie sind das Hydrat des Codeins. Das

Digitized by Google

Codein hat keinen besondern Geschmack, schmilzt in einer gebogenen Röhre bei + 150, ist nicht flüchtig, bildet, wenn es unmittelbar nach dem Schmelzen erkaltet, eine krystallinische Masse, dauert aber die Einwirkung der Hitze fort, so wird die fließende Masse in öligen Streifen auf den kältern Theil des Apparats getrieben. Es verbrennt unter Luftzutritt flammend, ohne Zurücklassung von Asche (wogegen Opium nur in der Hitze schmilzt, ohne sich zu entzünden). Das Codein reagirt auf geröthetes Lakmuspapier stark alkalisch, löst sich in 75 kaltem und in 16 Theilen heißem Wasser; setzt man siedendem Wasser mehr zu, als es aufzulösen vermag, so schmilzt der Überschuß, eine ölartige Schicht auf dem Boden des Gefäßes bildend. Beim mäßigen Erkalten liefert die Auflösung durchsichtige und vollkommen ausgebildete Krystalle. In Alkohol ist es noch leichter als in Wasser löslich, am leichtesten aber in Äther, dagegen unlöslich in wässerigen Alkalien; nach Henry ist es aber in Ammoniak löslich. Die große Löslichkeit des Codeins in Alkohol und Äther, Unlöslichkeit in Ätzlauge, Auflöslichkeit in Wasser, unterscheiden es deutlich vom Morphin. Von Gallustinktur wird seine Auflösung stark gefällt; aber es wird weder von Eisenchlorid blau, noch von Salpetersäure roth gefärbt. Schüttelt man 6 Gran Codein mit ½ Unze salpetersäurehaltiger Schwefelsäure, so entsteht augenblicklich eine schwachgrüne, später grünlich violett werdende Färbung. Das Codein neutralisirt die Säuren vollständig, hat fast dieselbe Sättigungscapacität, wie Morphin, bildet aber eigenthümliche Codeinsalze, welche leicht löslich und krystallisirbar sind, und von Gallustinktur reichlich in graulichweißen Flocken gefällt werden. Das Codein ist bereits sowohl für sich allein, als auch in Verbindung mit Salzsäure und salzsaurem Morphin (Gregorysches Opiumsalz) in den Arzneischatz aufgenommen. Das Codein ist nach Gregory zusammengesetzt aus 30 At. Kohlenstoff, 36 At. Wasserstoff, 2 At. Stickstoff und 5 At. Sauerstoff. Der Gehalt an diesem organischen Alkali ist in den verschiedenen Opiumsorten sehr verschieden. Nach Merk enthält das Opium von Constantinopel kaum eine Spur davon, und das Opium von Smyrna kaum 0,25 PC.

Das Narcein ist ebenfalls eine im Opium von Pelletier aufgefundene, wiewohl nur sehr schwache Salzbasis. Dasselbe wird folgendermaßen gewonnen: Man extrahirt Opium vollständig in der Kälte mit Wasser und bringt den erhaltenen Auszug durchs Verdunsten zur Extractconsistenz. Das Extract wird wieder in Wasser gelöst und kochend mit Ammoniak vermischt, bis die Lösung einen kleinen Überschuß davon enthält, der, wenn er zu bedeutend geworden wäre, durch fortgesetztes Kochen ausgetrieben werden muß. Beim langsamen Erkalten setzt die Flüssigkeit Morphin mit wenig Narcotin- und Mekonin-Krystallen ab, von welchen sie abzugießen und zu einem geringern Volumen einzudampfen ist, wobei sie noch etwas Morphin ausscheidet. Zur Trennung der in ihr enthaltenen Mekonsäure wird ihr Barytwasser zugesetzt, wo mekonsaurer Baryt niederfällt; man filtrirt, fällt die noch vorhandene Baryterde mit kohlensaurem Ammoniak, verdampft die nochmals filtrirte, klare Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Consistenz eines dicken Sy-

Digitized by Google

rups und läßt ſie einige Tage lang an einem kühlen Orte ſtehen, wo ſie zu einer mit Kryſtallen vermengten, pulpöſen Maſſe erſtarrt. Durch Auspreſſen wird dieſe extractartige Maſſe abgeſchieden und die unreinen Kryſtalle in kochendem waſſerfreiem Alkohol gelöſt, wobei eine ſchwarze, klebrige Subſtanz ungelöſt bleibt. Man deſtillirt die alkoholiſche Auflöſung bis zu einem kleinen Volumen ab, wo aus der übrig bleibenden Flüſſigkeit beim Erkalten das Narcein kryſtalliſirt. In dieſem Zuſtande iſt es noch gefärbt, kann aber durch wiederholtes Auflöſen und Umkryſtalliſiren, wobei man noch thieriſche Kohle einwirken läßt, ganz ſchneeweiß erhalten werden. Die Mutterlauge der pulpöſen Maſſe und des Narceins enthält das Meconin. Iſt ſolches mit dem Narcein zugleich angeſchoſſen, ſo kann es ihm ſammt etwa zugleich vorhandenem Narkotin und Codein durch Äther entzogen werden, der das Narcein nicht auflöſt. — Das Narcein kryſtalliſirt in weißen, ſeidenglänzenden Nadeln, die unter dem Microscop als platte, 4ſeitige Prismen erſcheinen, es iſt ohne Geruch, hat einen ſchwach bittern, etwas ſtechenden Geſchmack, ähnlich demjenigen, den man empfindet, wenn man die Zunge zwiſchen ein Stück Silber und ein Stück Zink hält und beide vor der Zungenſpitze berührt. Es ſchmilzt bei + 92, beim Erkalten zu einer weißen, durchſcheinenden Maſſe erſtarrend, die auf der Oberfläche dendritiſche Spuren von Kryſtalliſation zeigt. In ſtärkerer Hitze wird es gelb, und bei der trocknen Deſtillation gibt es ein ſaures Liquidum, ein braunes, balſamiſch riechendes Brandharz, und zuletzt ein kryſtalliſirtes, ſaures Sublimat, welches Eiſenoxydſalze blau färbt. Pelletier glaubt, daß dieſes Sublimat Gallusſäure ſey. Das Narcein iſt in 375 Th. kaltem und 230 heißem Waſſer, ſo wie im Alkohol, aber nicht im Äther, löslich. Die baſiſchen Eigenſchaften des Narceins ſind zu ſchwach, als daß es auf Pflanzenfarben reagiren könnte. Von concentrirten Mineralſäuren wird es leicht und ſchnell zerſtört; ſalpeterſäurehaltige Schwefelſäure färbt es roth; Salpeterſäure ertheilt ihm eine gelbe Farbe, es zuletzt in Oxalſäure umwandelnd, die in einer bittern Mutterlauge aufgelöſt bleibt. Mit verdünnten Säuren bildet es ſaure Narceinſalze, die zum Theil mit einer gewiſſen Menge Waſſer blaue, zum Theil rothe, zum Theil ungefärbte Löſungen geben. Die blauen Auflöſungen werden durch mehr zugeſetztes Waſſer farblos. Mit Schwefelſäure, Salpeterſäure, Salzſäure und Kieſelfluorwaſſerſtoffſäure gibt das Narcein blaue Verbindungen. Legt man in eine farbloſe Löſung eines dergleichen Salzes Chlorcalcium, ſo färbt ſich allmählig die Oberfläche des letztern blau, in dem Grade, als dieſes Salz das Narceinſalz verdrängt. Mit Pflanzenſäuren entſtehen keine blauen Verbindungen; aber ſalzſaures Narcein wird blau, wenn Kryſtalle von Sauerkleeſäure, Zitronenſäure oder Weinſäure hinzugeſetzt werden und die Salze dieſer Säuren werden von Chlorcalcium (indem ſalzſaures Narcein ſich bildet) gebläut. Das Narcein wird aus ſeinen Auflöſungen in Säuren durch Alkalien unverändert ausgefällt. Metallauflöſungen haben keine bemerkenswerthe Einwirkung auf das Narcein. Eiſenoxydſalze geben damit auch keine blaue Färbung, wenn es durch mehrmaliges Umkryſtalliſi-

Digitized by Google

ren von allem Morphin befreit worden ist. Das Narcein ist nach Couerbe zusammengesetzt aus 14 At. Kohlenstoff, 20 At. Wasserstoff, 1 At. Stickstoff und 6 At. Sauerstoff. Seine Wirkung auf den thierischen Organismus ist noch gänzlich unbekannt.

Das Mekonin, ein anderer im Opium zuerst von Dublanc beobachteter, nicht alkalischer Stoff, der aber darin nur in geringer Menge und vorzugsweise in derjenigen Sorte Opium enthalten ist, die unter dem Namen Smyrnisches Opium im Handel vorkommt, wird nach Pelletier bei dem Proceß erhalten, dessen vorhin bei der Bereitung des Narceins erwähnt wurde. Es ist theils in der krystallisirten Masse befindlich, die während der Abkühlung der in der Wärme mit Ammoniak gefällten Opium-Infusion anschießt, theils und vornehmlich aber in der abgetropften und von den Narceinkrystallen ausgepreßten Mutterlauge. Letztere wird etwas weiter abgedampft und dann mit alkoholfreiem Äther behandelt, welcher Mekonin, etwas Narkotin und einen ölartigen Körper auszieht. Beim Verdunsten des Äthers bleiben diese Stoffe zurück. Mit kochendem Wasser wird das Mekonin ausgezogen, und Narkotin und der fette Körper bleiben zurück. Das Mekonin krystallisirt aus der wässerigen Lösung und kann durch wiederholtes Auflösen in kochend heißem Wasser und Krystallisiren farblos erhalten werden. Das zugleich mit dem Narcein krystallisirte Mekonin, läßt sich durch Äther abscheiden, der letzteres dann beim Verdunsten rein zurückläßt. Nicht immer findet sich das Mekonin in den ammoniakalischen Wässern vor, welche das Morphin liefern; es wird öfters mit diesen niedergeschlagen und bleibt, wenn man nicht so sorgfältig ist, das Morphin lange auszulaugen, bei diesem und begleitet es in allen Verbindungen mit.

Das Mekonin krystallisirt in weißen, plattgedrückten, sechsseitigen Prismen, mit zwei Flächen zugeschärft; es ist geruchlos, und zeigt anfangs keinen, hintennach aber einen scharfen Geschmack. Es reagirt weder sauer noch basisch, schmilzt bei + 90, läßt sich aber bis zu + 75° abkühlen, ehe es erstarrt, worauf es wie ein starres Fett aussieht; bei 124° destillirt es unverändert über. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit heller Flamme. Es ist in 266 Th. kaltem, in 18 Th. kochendem Wasser löslich, schmilzt aber in letzterm, ehe es sich auflöst, zu öligen Tropfen. Alkohol, Äther und flüchtige Öle lösen es ebenfalls auf; die wässerige Lösung wird durch Bleizucker gefällt. Die wässerigen fixen Alkalien lösen mehr davon auf, als das Wasser, Säuren scheiden es daraus wieder ab; Ammoniak scheint nicht darauf zu wirken. Von Salzsäure und Essigsäure wird das Mekonin ohne Zersetzung aufgenommen. Eine kochendheiße Lösung von Bleiessig löst das Mekonin auf, beim Erkalten krystallisirt eine Verbindung von Mekonin mit Bleioxyd. Beim Schütteln mit einer salpetersäurehaltigen Schwefelsäure nimmt es nach 24 Stunden eine schöne Rosafarbe an. Die mit ihrem halben Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure löst das Meconin ohne Farbe auf, wird aber die Lösung verdunstet, so nimmt sie eine dunkelgrüne Farbe an, wie das Chlorophyll. Das Mekonin ist in diesem Zustande vollkommen zersetzt und auf des-

Digitized by Google

sen Kosten hat sich ein anderer Stoff gebildet. Wird die grüne Flüssigkeit mit Alkohol verdünnt, so erscheint sie rosenroth, nach Verdunsten des Alkohols jedoch wieder grün, und aus der alkoholischen Lösung schlägt Wasser eine braune Substanz nieder. Letztere ist in Schwefelsäure mit grüner und in Alkohol und Äther mit dunkler Rosafarbe löslich. Aus der Alkohollösung wird sie von Zinn-, Blei- und Thonerdesalzen als Lackfarbe niedergeschlagen. — Von concentrirter Salpetersäure wird das Mekonin mit goldgelber Farbe aufgelöst; beim Abdampfen dieser Auflösung erhält man eine zuletzt geschmolzene Masse, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Diese löst sich in kochendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in gelben, regelmäßigen Krystallen. Auch von Äther und Alkohol wird sie gelöst, aus deren gesättigten warmen Auflösungen sie sich in Krystallen absetzt. Sie röthet Lakmus- und Veilchensaft wie eine schwache Säure. Äther benimmt ihr die gelbe Farbe, so daß einige Tropfen die Alkohollösung bleichen, wo dann farblose Krystalle anschießen. Bei 150° schmilzt sie, und bei + 190° sublimirt sie sich theilweise unzersetzt und theilweise zersetzt sie sich unter Entwicklung eines Bittermandelgeruchs. Dieser Körper gehört zu den salpetersäurehaltigen Verbindungen, ähnlich der Indigsäure, dem Welterschen Bitter, und hat von Couerbe den Namen Hyponitromekonsäure erhalten. Derselbe betrachtet sie zusammengesetzt aus Mekonin — 1 At. Wasserstoff und salpetriger Säure. Mit den Alkalien verbindet sich diese Säure zu leicht löslichen Salzen von gelbrother Farbe; von Säuren wird sie daraus unverändert niedergeschlagen. — Läßt man über fließendes Mekonin einen Strom von Chlorgas streichen, so wird das Gas absorbirt, die Masse wird roth oder dunkelgelb und es entstehen zwei deutlich verschiedene Produkte, ein weißes, krystallisirbares und ein gelbes, harziges, dem man durch Kochen mit kohlensaurem Natrum das anhängende Chlor entzieht. Das krystallisirbare Produkt, von Couerbe mechlorige Säure genannt, reinigt man durch Auflösen in Ätzkali und Fällung durch Salpetersäure in der Wärme; die Säure erscheint dann in weißen, prismatischen, in heißem Wasser leicht, in kaltem wenig löslichen Krystallen, reagirt sauer und fällt Bleisalze, nicht aber Silbersalpeter.

Pelletier fand ferner in dem in Wasser unlöslichen Theil des Opiums eine ölartige Säure, in Verbindung mit einem eignen Harz, Cautschuck, Pflanzenschleim, Narkotin und holzigen Einmengungen. Die ölartige Säure wird erhalten, wenn man den mit Wasser erschöpften Opiumrückstand mit kochendem Alkohol öfters behandelt, die Auszüge erst nach jedesmaligem Erkalten abfiltrirt, damit sich das wenige aufgelöste Cautschuck absetzen kann, den Alkohol bis auf drei Viertheile abdestillirt, das beim Erkalten der rückständigen Flüssigkeit anschießende Narkotin absondert, die Mutterlauge abdampft, wieder in kochendem Alkohol aufnimmt, wieder erkalten läßt, von dem abermals sich ausscheidenden Narkotin absondert und diesen Proceß wiederholt, so lange noch Narkotin krystallisirt. Der Rückstand der Verdampfung wird nun mit kochendem Wasser von allem darin zurückgebliebenen Auflös-

Digitized by Google

lichen befreit, dann mit Äther behandelt, welcher mit Rücklassung des Opiumharzes die ölige Säure des Opiums aufnimmt und beim Verdampfen in fast flüssiger Form zurückläßt, jedoch noch mit Narkotin verunreinigt. Um dieses zu entfernen, behandelt man die ölige Säure mit Wasser, welches durch Salzsäure gesäuert ist, wo sich das Narkotin auflöst und die ölige Säure oben auf schwimmt. Sie ist gewöhnlich gelb oder bräunlich, weich und fast flüssig, von scharfem und brennendem Geschmack, die sauren Eigenschaften auch nach öfterm Auswaschen behaltend und sich in Alkohol, Äther und Olen, aber nicht in Wasser lösend. Sie verbindet sich fast augenblicklich mit Kali und Natrum zu wahren Seifen, aus denen man durch Zersetzung mit Weinsteinsäure die ölige Säure unverändert wieder erhält.

Das Opiumharz, welches bei Darstellung der öligen Säure erhalten wird, wenn man nehmlich das mit Wasser erschöpfte Opium durch Alkohol extrahirt, den Auszug verdampft und mit Äther von der öligen Säure befreit, erscheint nach dem Trocknen geruch- und geschmacklos, ist in Wasser und Äther unlöslich, aber nach allen Verhältnissen in Alkohol löslich und erweicht in der Wärme, ohne ganz flüssig zu werden. Ätzlauge nimmt es selbst in der Kälte auf und seine Auflösung in Ammoniak wird beim Kochen nicht getrübt. Es scheint, daß dieser Körper aus zwei oder mehreren Harzen bestehe. — Das durch Wasser und Alkohol erschöpfte Opium gibt, mit Äther digerirt, an diesen Cautschuck, mit noch etwas öliger Säure verbunden, ab, das dem gewöhnlichen Cautschuck in seinem Verhalten gleich kommt.

Pelletier macht über die Benutzung der Mutterlaugen des Opiums zur Darstellung der in dem Opium nur in geringer Menge vorkommenden Stoffe noch folgende Bemerkungen (s. Journ. de Pharm. 1835. S. 555): Nachdem man aus dem wässerigen Opiumauszug das Morphin, Narkotin und die Mekonsäure auf die oben angegebene Weise entfernt hat, soll man die ammoniakalische Lösung durch Salzsäure leicht ansäuern und zur Syrupsconsistenz abdampfen, die in der Ruhe zu einer krystallinischen, honigdicken Masse erstarren wird. Man bringt das Ganze auf ein Tuch, drückt die Krystalle aus, löst sie bei gelinder Wärme in Alkohol von 32° B., wobei eine schwarze schmierige Masse von Cautschuck und extractähnlicher Substanz zurückbleibt, und bringt die Auflösung durch gelindes Verdunsten zur Krystallisation. Diese krystallinische Masse nebst den sich noch später aus der alkoholischen Mutterlauge absetzenden Krystallen wird durch Behandlung mit Wasser und Thierkohle gereinigt und entfernt. Sie bestehen aus Narcein und Mekonin, nebst salzsaurem Morphin, Codein und Ammoniak. Man behandelt sie daher mit einer Menge Wasser, welche gerade hinreicht, bei 50° C. $\frac{1}{100}$ aufzulösen; das Zurückbleibende ist fast reines Narcein, welches von etwa anhängendem salzs. Morphin durch einige Krystallisationen mittelst heißen Wassers, von anhängendem Mekonin, welches jedoch selten von einiger Bedeutung ist, durch Äther gereinigt wird. Die wässerige Lösung läßt man nun von neuem krystallisiren, zieht aus der Masse durch Äther das Mekonin aus (das Codein, wenn es an eine Säure gebunden ist, löst sich fast

Digitized by Google

nicht in Äther), löst den aus salzsaurem Morphin und Codein bestehenden Rückstand in Wasser, fällt das Morphin zum größten Theil durch Ammoniak, filtrirt und fällt das Codein durch Ätzkali in leichtem Überschuß, wobei man sich jedoch hüten muß zu viel Ätzlauge zuzusetzen, da sonst das Codein wieder gelöst wird. — Die schwarze, klebrige Flüssigkeit, welche den aus der angesäuerten Mutterlauge erhaltenen Krystallen anhängt und durch Ablaufenlassen getrennt wird, enthält noch einen Antheil von Narcein, Codein, Mekonin und Morphin. Sie ist daher zur weichen Extractdicke abzudampfen, mit Alkohol von 24° B. zu behandeln, wodurch ein Gemenge von Ammoniaksalzen, schwefelsaurem Kali und schwarzer Extractmasse (aus Cautschuck und Extractivstoff bestehend) zurückgelassen wird, welche durchaus keinen krystallinisch organischen Stoff enthält. Die Lösung dagegen enthält diese Stoffe, jedoch noch von schwarzer Substanz eingehüllt. Man fällt daher zunächst diese schwarze Materie durch Zusatz von Alkohol von 38—40° B., wobei Mekonin, salzsaures Morphin und Codein gelöst bleiben, das Narcein aber fast ganz mit niedergerissen wird. Man löst daher den abgesonderten Niederschlag wieder auf und behandelt ihn wieder mit Alkohol von 40°, aber in der Siedhitze, wodurch die extractive Masse erhärtet, das Narcein aber gelöst wird, so daß man es durch Filtriren, Abdestilliren des Alkohols und Krystallisirenlassen erhalten kann. Die Trennung des Morphins, Mekonins und Codeins in der kalten alkoholischen Lösung geschieht auf die oben erwähnte Art.

Wenn man aus der wässerigen Opiumlösung das Morphin durch Ammoniak in unreiner Gestalt gefällt hat, so muß man es mit schwachem Alkohol behandeln, um den Farbstoff auszuziehen. Dabei erhält man eine alkoholische Lauge, die man, nachdem sie kein Morphin und Narkotin mehr freiwillig absetzt, mit Salzsäure sättigen und abdampfen kann, wo man noch Morphin nebst Codein erhält, die sich auf die angeführte Weise trennen lassen. Das hierbei erhaltene Morphin ist aber von Paramorphin begleitet, welches durch Äther oder schwachen Alkohol leicht zu entfernen ist. Sollte Mekonin, wie Couerbe angibt, in dem durch Ammoniak gefällten Morphin vorkommen, so läßt sich die Trennung durch Sättigung mit Salzsäure und Behandlung mit Äther bewerkstelligen. Behandelt man den rohen Morphinniederschlag unmittelbar mit Äther, so erhält man ebenfalls Morphin, Codein und Paramorphin.

Der flüchtige Stoff des Opiums theilt sich dem über das Opium abgezogenen Wasser mit, hat aber für sich noch nicht dargestellt werden können. Das in der Pr. Pharm. aufgenommene Aqua Opii wird bereitet, indem man eine Unze zerschnittenes, reines, getrocknetes Opium in einer Retorte mit Brunnenwasser übergießt und nach Anfügung einer gut lutirten Vorlage sechs Unzen abdestillirt. Das Destillat riecht stark, wie Opium oder frisch aufgeschnittene Mohnköpfe, hat einen dem Opium ähnlichen Geschmack, reagirt weder auf Kurkuma- noch Lakmuspapier und enthält kein ätherisches Öl.

Digitized by Google

Das Gummi und der Extractivstoff des Opiums bieten nichts bemerkenswerthes dar. Der von Merk im bengalischen Opium aufgefundene, eigenthümliche Stoff des Porphyrorin wird erhalten, wenn man das Opium zuerst mit Äther extrahirt, welcher Mekonin, Narcotin und eine fette, klebrige Materie auflöst, das Codein und Thebain aber, welche als Salze im Opium befindlich sind, ungelöst läßt, dann das durch Äther erschöpfte Opium warm mit etwas Wasser und einfach kohlens. Kali behandelt und hierauf von Neuem mit Äther kocht, der jetzt Codein, Thebain und den neuen Stoff auflöst. Das ätherische Extract wird nun kalt in sehr verdünnter Salzsäure aufgelöst, welche eine kautschuckähnliche Masse ungelöst läßt, und aus der Lösung das Thebain und der neue Stoff durch Ammoniak präcipitirt, während das Codein in der Auflösung zurückbleibt und daraus durch Ätzlauge gefällt werden kann. Der Präcipitat wird getrocknet, zerrieben, in kochendem Äther gelöst und die Tinktur der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Thebain in Krystallen, der neue Stoff aber als harzige, in Alkohol leicht lösliche Masse erscheint, die man durch vorsichtiges Abspühlen mit Alkohol von erstern trennt. Um ihn von etwa anhängendem Thebain völlig frei zu erhalten, verdunstet man die alkoholische Lösung und behandelt den Rückstand in der Wärme mit verdünnter Salzsäure.

Der neue Stoff, welcher auch im Opium von Smyrna, aber nicht im geistigen Extract inländischer Mohnköpfe gefunden wurde, krystallisirt in feinen, glänzenden Nadeln, ist neutral, löst sich in Alkohol, Äther und verdünnten Säuren leicht und ohne Farbenveränderung. Die sauren Lösungen werden durch Alkalien voluminös gefällt, der Niederschlag schmilzt beim Erwärmen harzartig zusammen und ist dann leicht zerreiblich. Die Lösung in verdünnte Salzsäure, Salpeters. und Schwefels. färbt sich im Kochen, je nach der Concentration, purpur- bis rosenroth. Alkalien entfärben die Flüssigkeit unter Bildung eines weißen Niederschlags und nun stellen alle Säuren, selbst Essigs. die rothe Farbe ohne Erwärmung wieder her. Essigsäure, unmittelbar mit dem Stoffe erhitzt, erzeugt die rothe Färbung nicht. Vitriolöl und Salpeterschwefelsäure färben den Stoff olivengrün. Die purpurrothe, salzsaure Lösung wird von Gerbstoff und Zinnsalz lackartig, von Goldauflösung schmutzigroth, von essigs. Blei rosenroth gefällt, von Eisenchlorür braun gefärbt, von Kupfervitriol weder gefärbt noch gefällt.

Zum Schluß dieses Artikels führe ich noch kurz die Anleitung Couerbes zur Darstellung der Opiumstoffe an, wie sie derselbe im Journ. de Ch. et de Phys. LV. S. 136. (s. auch Ph. Centr. B. 1835. S. 774) mitgetheilt hat: Man concentrirt den wässerigen Opiumauszug, setzt Chlorcalciumlösung zu (beinahe 2 Unzen Chlorcalcium auf 1 Pfund Opium), erhitzt zum Kochen und läßt erkalten. Von der coagulirten Masse preßt man die Krystalle — salzsaures Morphin und Codein — aus; die ablaufende, schwarze, syrupartige Flüssigkeit enthält nun noch: doppeltmekonsauren Kalk, reines Morphin, Narcein, Thebain, Mekonin, reines Narkotin. Sie wird eingedickt, mit sehr verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sich eine schwarze Sub-

Digitized by Google

ſtanz (Pelletiers braune Säure) auf die Oberfläche begibt, die abzunehmen iſt, die Flüſſigkeit geklärt und mittelſt Ammoniak daraus Morphin und Thebain (nebſt etwas Narkotin) gefällt. Aus dem getrockneten Niederſchlag kann das Thebain (und Narkotin) mit Äther entfernt, dann durch Kryſtalliſiren, Auflöſen in Alkohol, Behandlung mit Thierkohle ꝛc. rein erhalten werden. Die ammoniakaliſche Flüſſigkeit wird dann zur dünnen Honigconſiſtenz eingedickt und mit Äther, welcher das Mekonin auflöſt, geſchüttelt. Dieſes iſt durch Auflöſen in heißem Waſſer, Behandeln mit Thierkohle und Kryſtalliſiren zu reinigen. (Zur Darſtellung des Mekonins kann man auch die durch Chlorcalcium gefällte Flüſſigkeit unmittelbar inſpiſſiren und mit Äther behandeln.) Die mit Äther erſchöpfte ſchwarze Flüſſigkeit liefert, einige Zeit der Kälte ausgeſetzt, eine kryſtalliniſche Maſſe, welche, mit Alkohol digerirt, an dieſen Narcein abgibt, das man am beſten von der gleichfalls in Alkohol mitaufgelöſten ſchwarzen Subſtanz durch Auflöſen in kochendem Waſſer reinigt. Die an den Kalk gebundene Mekonſäure läßt ſich nach der ſchon früher beſchriebenen Methode darſtellen. — Das zu Anfange erhaltene Doppelſalz von ſalzſaurem Morphin und Codein löſt man wiederholt in kochendem Waſſer, behandelt es mit Thierkohle und fällt aus der hell filtrirten Auflöſung durch Ammoniak das Morphin, wobei das ſalzſaure Codein mit noch etwas ſalzſ. Morphin in der Löſung zurückbleibt. Man dampft ein, bis die Löſung anfangen will zu kryſtalliſiren, fügt dann Alkali im Überſchuß zu, wodurch das Codein gefällt wird, das Morphin gelöſt bleibt. Das gefällte Codein, anfangs eine ölige Geſtalt beſitzend, aber nach und nach Waſſer aufnehmend, geht zuletzt in Kryſtalle über. Man reinigt es mittelſt Äther. — Das Narkotin befindet ſich in dem Rückſtande des mit Waſſer macerirten Opiums und iſt daraus leicht durch Alkohol zu entfernen.

Ova. Eier.

Die Eier der Vögel beſtehen aus der Schale, dem Häutchen, dem Eiweiß, dem Dotter, dem Hahnentritt und den Bändern. Die Eier der Schlangen und einiger Amphibien haben keine Schale, ſondern nur eine zähe Haut; zuweilen kommen auch Hühnereier ohne harte Schale vor, ſogenannte Windeier, wenn die Hühner, welche ſie legen, zu fett ſind. In den Apotheken werden nur die Hühnereier benutzt. Um dieſelben längere Zeit gut zu erhalten, ſchlägt Cadet vor, ſie in Kalkwaſſer mit überſchüſſigem Kalk zu legen, welcher Zweck auch mit einer Auflöſung des Chlorcalciums erreicht werden kann. Hopff (B. Rep. 27. B. S. 427) brachte in eine Löſung von 30 Gr. trocknen Chlorcalciums in 1 Pfund Waſſer friſch gelegte Eier, erhielt die Flüſſigkeit in dem an einem kühlen Orte aufbewahrten Gefäße ſtets über den Eiern ſtehend und fand ſie nach beinahe einem Jahr vollkommen gut erhalten. — Die Eierſchalen beſtehen größtentheils aus kohlenſaurer Kalkerde, dann aus kohlenſaurer Bittererde, phosphorſaurer Kalkerde, Eiſenoxyd und einem thieriſchen Stoffe, welcher den Maſſentheilchen zum Bindemittel

Digitized by Google

dient. Sie werden gepulvert, auf dem Reibsteine präparirt, und unter dem Namen präparirte Eierschalen (Testae Ovorum praeparatae) als Arzneimittel gebraucht. — Der Dotter oder das Eigelb kommt von verschiedenen Nüancen von Gelb vor. Wenn die Eier unverdorben sind, so nimmt er die Mitte des Eies ein, und hat eine kugelförmige Gestalt. Er ist dünnflüssiger wie das Eiweiß, und nicht so gut mit dem Wasser mischbar, wie dieses, bildet auch damit keine klare Auflösung, sondern eine Emulsion. Er gerinnt in der Siedhitze, zum Theil auch durch Alkohol und Säuren. Die Bestandtheile desselben sind ein gelb-gefärbtes, fettes Öl (s. Oleum Ovorum), Eiweißstoff, Wasser und etwas Gallerte. Kocht man Eidotter mit Ätzlauge, so entsteht eine blaß olivenfarbne feste Seife. Wird der Eidotter verbrannt, so läßt er nur wenig Rückstand, welcher phosphorsaure Kalkerde enthält. Vermöge seines Öls löst der Eidotter harzige und andere Stoffe auf, sie mit dem Wasser mischbar machend. So entsteht aus gleichen Theilen Terpentin und Eigelb mit 8 Theilen Wasser gemengt die Terpentinemulsion, aus Teufelsdreck, Eigelb und Wasser die Emuls. As. foetid. etc. Die Sachen die gepulvert werden müssen, reibt man erst fein, mischt dann zu diesen, oder den natürlichen Balsamen, z. B. Bals. Copaiv., nach und nach den Eidotter hinzu, reibt beide fleißig zusammen und mischt dann erst das Wasser bei, aber anfangs nur in ganz kleinen Portionen. Die entstandene Emulsion ist dann zuletzt durch ein nicht zu dichtes Tuch zu gießen. Vermöge des Eiweißgehaltes ist der Eidotter auch fähig, fette Öle mit dem Wasser zu einer Emulsion mischbar zu machen, wenn man auf ähnliche Art verfährt und zuerst das Öl mit dem Eidotter verbindet und nachher das Wasser allmählig zusetzt. Aus dem frischen Eigelb kann auch ein sehr kühlendes, wohlschmeckendes und nahrhaftes Getränk für Kranke erhalten werden, wenn man das Gelbe von 3 Eiern, 2 Loth Zucker und 8 Loth frisches Wasser 1½ Stunde durcheinander schüttelt, dann mit einem halben Pfund Wasser verdünnt und durch ein Tuch seihet.

Der Hahnentritt und die Bänder, welche die innern Theile des Eies festhalten, unterscheiden sich nur durch eine größere Consistenz vom Eiweiß.

Das Eiweiß ist eine zähe, weiße, klebrige, beinahe ganz durchsichtige, das Gelbe umgebende Flüssigkeit, welche mit einer zarten, fadigen, gefäßreichen Haut durchzogen und darin eingeschlossen ist, so daß dadurch undurchsichtige Bläschen gebildet werden. Der Hauptbestandtheil des Eiweiß ist der nach ihm genannte, eigenthümliche, organische Stoff, der Eiweißstoff, außerdem enthält das Eiweiß einige Salze, Speichelstoff ꝛc.; auch macht der Schwefel, wiewohl nur in geringer Menge, einen wesentlichen Bestandtheil des Eiweißes aus; bei dem Kochen der Eier entweicht er größtentheils als Schwefelwasserstoffgas, von welchem auch der eigenthümliche Geruch herrührt, welchen gekochte Eier verbreiten, so wie das Anlaufen der weißen Metalle. Mit Wasser ist das Eiweiß mischbar. Durch Alkohol und in der Wärme gerinnt es. Vermöge der Gerinnbarkeit des Eiweiß dient es, trübe Flüssigkeiten klar zu machen, oder sie zu reinigen. In dieser Hinsicht schlägt man

Digitized by Google

das Eiweiß zu Schaum, vermischt es dann kalt mit der Flüssigkeit, die geklärt werden soll, bringt sie zusammen zum Feuer und läßt sie aufkochen. Das Eiweiß gerinnt nun und nimmt alle Theile, die das Trübseyn erzeugten, in sich auf. Das Eiweiß gibt auch einen sehr haltbaren Kitt. Man vermenge gebrannten und gepulverten Kalk, oder gebrannten und gepulverten Gyps mit frischem Eiweiß zu einem steifen Teige an und bediene sich dieser Mischung auf Leinwand gestrichen zum Kitt. Die erste Mischung wird steinhart, die andere bleibt weicher. Letzterer Kitt hält auch eine längere Zeit, denn bei dem gebrannten Kalk tritt der Umstand ein, daß er sich nach und nach mit der Kohlensäure der Luft verbindet, so daß er alsdann zerfällt, oder wenigstens seine Undurchdringlichkeit einbüßt. Übrigens dient das Eiweiß zur Bereitung verschiedener Medikamente, z. B. zur Althaea-Paste, zu Augenwässern ꝛc. Erhärtet dient es, den Myrrhenliquor und das Pfuhl'sche Augenwasser zu bereiten. Man zerschneidet nehmlich das Weiße einiger hart gesottener Eier der Länge nach in 2 Theile, fühlt die Höhle, nachdem das Gelbe herausgenommen worden, mit gepulverter Myrrhe an und stellt die Eier hierauf auf einer Schüssel etwas abhängend an einen feuchten Ort, z. B. in den Keller. Der gummige Theil der Myrrhe löst sich zum Theil auf, den zerflossenen Myrrhenliquor (Liquamen Myrrhae) darstellend, der jetzt gewöhnlich durch Auflösen von 1 Theil Myrrhenextract in 5 Theilen destill. Wasser bereitet wird. Legt man auf dieselbe Weise in das hart gesottene Eiweiß Zinkvitriol, so entsteht das Pfuhl'sche Augenwasser, das aber noch mit Wasser verdünnt werden muß.

Der Eiweißstoff, den Hauptbestandtheil des Weißen im Ey ausmachend, ist auch im Blut, besonders im Serum, im Chylus, im Gehirn und in allen sogenannten serösen Flüssigkeiten enthalten. Im Pflanzenreich findet sich gleichfalls eine dem Eiweißstoff ähnliche Substanz, die den Namen Pflanzeneiweiß erhalten hat. Der Eiweißstoff hat bis jetzt noch nicht absolut rein dargestellt werden können, da noch kein Verfahren bekannt ist, ihn von den beigemischten salzigen Theilen vollkommen zu befreien, ohne ihn zugleich in seinen Eigenschaften abzuändern. Wird das Eiweiß in dünnen Lagen bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet, oder dasselbe bei einer Temperatur unter 50° zur Trockne verdunstet, so erhält man den Eiweißstoff in trockner Gestalt, aber ebenfalls auch mit den salzigen Theilen verunreinigt. Er stellt in diesem Zustande eine gelbliche, durchsichtige, glänzende, harte, spröde, leicht zerbrechliche und zerreibliche, geruch- und geschmacklose Masse dar, die mit etwas Wasser sehr fest zusammenleimt und sich in Wasser wieder zu einer, mit dem flüssigen Eiweiß in den Eigenschaften ganz übereinstimmenden Flüssigkeit auflöst. Das Eiweiß läßt sich mit Wasser verdünnen, wiewohl es seiner Klebrigkeit wegen sich nicht leicht mit demselben vermischt. Die Auflösung besitzt, wegen des im Eiweiß befindlichen freien Natrums, die Eigenschaft, blaue Pflanzenfarben grün zu färben. Wird das Eiweiß über 50° erhitzt, so gerinnt es zu einer weißen, festen, etwas elastischen Masse, die um so fester ist, je längere Zeit die Wärme auf dieselbe wirkte und je

Digitized by Google

höher die Temperatur war. Das coagulirte Eiweiß erhärtet durch Trocknen zu einer gelben, durchscheinenden, harten, spröden, hornartigen Substanz, die schwerer als Wasser ist, sich in Wasser nicht mehr löst, aber mit kochendem Wasser wieder das Ansehen des frisch gewonnenen Eiweißstoffes annimmt. Wird das frisch gewonnene Eiweiß mit einer großen Menge beständig heiß erhaltenem Wasser digerirt, so löst sich eine geringe Menge darin auf. Das an der Luft getrocknete Eiweiß nimmt ebenfalls die Eigenschaft des durch Hitze coagulirten an, wenn man es längere Zeit in kochendes Wasser gehalten hat. Geronnenen Eiweißstoff erhält man auch aus dem Blutwasser und andern eiweißstoffhaltigen, thierischen Flüssigkeiten durch Erhitzen derselben, Auswaschen und Ausziehen des Coagulums mit Wasser und Alkohol, wobei er rein zurückbleibt. Legt man das geronnene Eiweiß, in kleine Stücke zerschnitten, in einen Trichter, so fließen einige Tropfen einer bräunlichen Flüssigkeit aus, welche hauptsächlich aus einer alkalischen Auflösung von Eiweißstoff besteht. Die Ursache der Gerinnung des Eiweißstoffs durch die Wärme ist noch nicht erklärt. Wird eine Eiweißlösung, die weniger als $\frac{1}{10}$ Eiweißstoff enthält, der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, so erfolgt das Gerinnen des Eiweißstoffes nicht mehr, sie wird bloß opalisirend, ohne jedoch aufzuhören durchsichtig zu seyn. Der nicht geronnene Eiweißstoff geht, wenn er nicht getrocknet worden, bald in Fäulniß, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff; getrocknet erleidet er hingegen keine Veränderung. Beim Erhitzen mit Wasser im Papinischen Topf verwandelt sich der Eiweißstoff größtentheils in eine fleischerractartige Substanz. Der Eiweißstoff der Vögeleier soll nach Conerbe eine Verbindung einer stickstoffhaltigen Flüssigkeit mit einem häutigen Gewebe seyn, das er Albumin nennt, indem sich eine concentrirte Lösung desselben in einer Temperatur von 0° bis + 7° verdicken und binnen einem Monat in beide Substanzen trennen soll. Das gereinigte Albumin soll stickstofffrei, fest, weiß, durchscheinend, von blättrig häutiger Struktur, leicht zerreiblich, geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser unlöslich seyn, in heißem gallertartig anschwellen, in Alkalien sich auflösen, in Schwefelsäure verkohlt werden, und bei der trocknen Destillation kein Ammoniak geben. — Der Alkohol bringt das frische Eiweiß zum Coaguliren, jedoch ist diese Coagulation nie so vollständig, als durch Mineralsalze. Digerirt man durch Wärme coagulirtes Eiweiß mit Alkohol von 0,82, so nimmt derselbe daraus Natrum, Kochsalz und ein wenig ölige Materie auf, mit Zurücklassung von Eiweißstoff; dieselbe Wirkung äußert der Alkohol auch auf das an der Luft getrocknete Eiweiß, welches nach dieser Einwirkung gleich dem coagulirten Eiweiß jetzt in Wasser unauflöslich geworden ist. Äther bringt das Eiweiß der Hühner sogleich zum Gerinnen; die sich bildende, weiße, durchscheinende Masse nimmt den größten Theil des Äthers in sich auf. Der Eiweißstoff des Blutwassers wird aber von dem Äther nicht zum Gerinnen gebracht. Gallusaufguß coagulirt die Eiweißlösung schnell, den Eiweißstoff mit Gerbstoff verbunden als eine unauflösliche, bräunlichgelbe, pechartige Verbindung fällend, die nicht so elastisch und cohärent ist, wie die aus der Gallertlösung

Digitized by Google

damit gefällte Lederſubſtanz. Waſſer, welches $\frac{1}{200}$ friſches Eiweiß enthält, wird von dem Gallusaufguß erſt binnen einigen Stunden gefällt. Schwefelſäure, Salzſäure und Salpeterſäure coaguliren das flüſſige Eiweiß oder die Auflöſung des eingetrockneten Eiweißes in Waſſer. Die Coagula ſind in mehr Waſſer oder Ammoniak löslich. Concentrirte Schwefelſäure oder Salpeterſäure wirken mehr oder weniger zerſtörend auf den Eiweißſtoff. Eſſigſäure und Lab machen die Eiweißlöſung in niederer Temperatur nicht gerinnen, wodurch ſie von der Käſelöſung ſich unterſcheidet. Friſchgeglühte Phosphorſäure (Paraphosphorſäure) fällt die wäſſerige Eiweißauflöſung; die gewöhnliche Phosphorſäure nicht (Berzel. Jahresber. 7.) Der geronnene Eiweißſtoff wird von verdünnter Salpeterſäure nicht angegriffen; concentrirte löſt ihn ſchnell auf, ihn unter Entbindung von Salpeterſäure in Kleeſäure, künſtliches Bitter, Talg und Äpfelſäure überführend. Vitriolöl verkohlt den geronnenen Eiweißſtoff in der Hitze; in der Kälte ſchwillt er darin zu einer durchſichtigen Gallerte auf, ohne ſich aber aufzulöſen; wird jedoch die freie Säure durch Waſchen mit W. von der Maſſe getrennt, ſo löſt ſich die Verbindung aus der Säure mit dem Eiweiß in Waſſer leicht auf. Die aus Eſſigſäure mit geronnenem Eiweiß leicht zu erhaltende durchſichtige Gallerte iſt aber auch in der ſauren Flüſſigkeit löslich. Das Kreoſot coagulirt ebenfalls den Eiweißſtoff, und hierauf ſcheint ſich die bisweilen beobachtete blutſtillende Wirkung deſſelben zu gründen. Die meiſten Metallſalzlöſungen, ſo wie Alaunlöſung, machen die wäſſerige Löſung des Eiweißes gerinnen. Nach Roſe (Poggend. Ann. XXVIII. S. 134) ſind dieſe Niederſchläge bloß Verbindungen von Eiweißſtoff mit Oxyd und halten, gehörig mit Waſſer ausgewaſchen, keine Spur der Säure des Metallſalzes zurück, die ſich dagegen im freien Zuſtande in der über dem Niederſchlag ſtehenden Flüſſigkeit findet. Die meiſten dieſer Niederſchläge ſind indeß im überſchüſſigen Eiweiß ſowohl als der überſchüſſigen Salzauflöſung ſo leicht auflöslich, daß man ſie oft nur durch ſehr vorſichtiges Mengen beider Flüſſigkeiten erhalten kann; ſie löſen ſich auch leicht in Eſſigſäure auf. Baſiſch eſſigſaures Bleioxyd (Bleieſſig) fällt noch $\frac{1}{10000}$ und Sublimatlöſung $\frac{1}{1000}$ Eiweißſtoff in weißen Flocken. Letzterer Niederſchlag iſt auflöslich in überſchüſſigem Eiweiß, unauflöslich in überſchüſſigem Queckſilberchlorid. Er ſetzt ſich bei Überſchuß des letztern gut ab, läßt ſich dann gut filtriren und vollkommen auswaſchen, dagegen bei nicht überſchüſſigem Queckſilberchlorid die über dem Niederſchlag ſtehende Flüſſigkeit nie klar wird und beim Filtriren milchig durchgeht. In Ammoniak löſt ſich der noch feuchte Niederſchlag leicht auf, welche Auflöſung indeß mit der Zeit (ſchneller bei Erhitzung) trübe und graulich wird. Er löſt ſich auch leicht in Kalilauge auf, welche Auflöſung nach einiger Zeit einen ſchwarzen Niederſchlag von metall. Queckſilber abſetzt. Auch in Eſſigſäure löſt er ſich ſehr leicht; die Auflöſung verändert ſich durch Kochen nicht und eine Auflöſung von Kupfervitriol bringt einen grünen, eine Eiſenchloridlöſung dagegen einen gelblichbraunen Niederſchlag darin hervor. Der durch Sublimatlöſung in der Eiweißlöſung hervorgebrachte Präcipitat gibt, mit Waſſer vollkommen

Digitized by Google

ausgesüßt, in Eſſigſäure gelöſt und mit Silberſolution verſetzt, keinen Gehalt an Salzſäure zu erkennen. Queckſilber dagegen war ohne Schwierigkeit im Niederſchlage nachzuweiſen. Laſſaigne (B. Repert. 8 B. S. 129) erhielt den Verſuchen Roſe's entgegengeſetzte Reſultate. Seinen Unterſuchungen zufolge verbinden ſich: 1.) Eiweiß- und Faſerſtoff augenblicklich mit dem Sublimat, ohne letztern zu zerſetzen oder in Calomel zu verwandeln, und ſtellen mit ihm unlösliche Hydrate dar, welche aber in den Auflöſungen alkaliſcher Chlorüre, Bromüre und Jodüre auflöslich ſind; 2.) die Verbindung des Sublimats mit Eiweißſtoff beſteht aus 10 At. des letztern und einem Atom des erſtern. 3.) Da die Verbindung in Salzwaſſer löslich iſt, ſo hilft bei Sublimatvergiftung das bloße Eingeben von Eiweiß nicht ganz ſicher, wenn nicht darauf Erbrechen erzeugt wird. — Übrigens enthält dieſe Verbindung im feuchten Zuſtande noch 81—82 PC. Waſſer, wird beim Eintrocknen hornartig, durchſichtig, gelblich und faſt unlöslich; längeres Waſchen nimmt jedoch genug mit fort, um eine auf Reagentien wirkende Löſung zu liefern. Im friſchen Zuſtande löſt ſie ſich in Phosphorſäure, ſchwefliſchter Säure, Schwefelwaſſerſtoffſäure, Arſenſäure, Eſſigſäure, Sauerkleeſäure, Weinſäure, Äpfelſäure, iſt aber unauflöslich in Salpeterſäure, Schwefelſäure, Salzſäure und Gallusſäure. Äther fällt aus der Auflöſung dieſer Verbindung in Chlornatrium das Eiweiß und behält das Natrium-Queckſilber-Chlorid in Auflöſung. Die klare Auflöſung der Verbindung in Salzwaſſer coagulirt beim Erhitzen und das niederfallende Eiweiß reißt den größten Theil des Sublimats mit ſich. In Alkalien iſt die Verbindung leicht löslich, doch trüben ſich die Löſungen bald und laſſen fein zertheiltes Queckſilber fallen. Der aus Kupferoxyd und Eiweißſtoff beſtehende Niederſchlag iſt grünlich, ſich leicht in überſchüſſigem Eiweiß, ſo wie auch, noch feucht, leicht in Eſſigſäure auflöſend, und letztere Auflöſung gibt nach Roſe mit Barytſalpeter keinen Niederſchlag. — Der nicht geronnene Eiweißſtoff iſt in Alkalien leicht auflöslich, aber auch der geronnene wird von ihnen aufgelöſt; bei der Auflöſung des mit einem Metalloxyd verbundenen Eiweißſtoffs in Ätzlauge ſcheidet ſich das Oxyd zum Theil als ſolches, zum Theil unter Reduktion aus. Löſt man durch Äther von anhängendem Fett gereinigtes Eiweiß in einer hinlänglichen Menge Ätznatrumlöſung, ſo daß die Auflöſung ſtarke alkaliſche Reaction zeigt, erhitzt dann die Miſchung im Waſſerbade unter fortwährendem Umrühren, ſo geſteht ſie bald zu einer durchſcheinenden, blaßgelben, kaum noch alkaliſch reagirenden Gallerte, welche durch Zuſatz von deſt. Waſſer und weitere Erwärmung eine völlig klare, etwas ſchleimige, nach dem Filtriren vollkommen durchſichtige Löſung gibt. Dieſe Löſung wird durch Alkohol nicht gefällt, wohl aber von Säuren, Chlorwaſſer, den Löſungen von Alaun, Bleizucker, Sublimat ꝛc. Der Eiweißſtoff verhält ſich daher gegen die Alkalien wie eine Säure. Die Auflöſung dieſes Eiweiß-Natrums in vielem Waſſer wird durch hineingeleitete Kohlenſäure alsbald getrübt und ſetzt einen reichlichen Niederſchlag von Eiweißſtoff ab, als ein ganz weißes, feines Pulver. Mehr zugeſetzte Kohlenſäure löſt den Niederſchlag wieder auf, die Auflöſung, jetzt ſauer

Digitized by Google

reagirend, wird von allen den Reagentien gefällt, welche wässerige oder saure Lösungen von Eiweiß fällen, nicht aber von denen, welche auf alkalische Eiweißlösungen allein wirken. Sie wird also gefällt durch Kochen, durch Salpetersäure, Sublimat, Alaun, Gallustinktur, nicht aber durch verdünnte Säuren und Eisenchlorid. Ätzammoniak erzeugt einen im Überschuß des Fällungsmittels vollständig löslichen Niederschlag. Hier hat also das früher sich gegen Natrum als Säure verhaltende Eiweiß sich später, unter Bildung von doppelkohlens. Natrum, als Base mit der Kohlensäure verbunden. Die Kohlensäure löst den Eiweißstoff auch ohne Concurrenz eines Alkali auf, doch macht dieß einige Schwierigkeiten. Fällt man aber das Eiweiß aus Blut in einem kalt gehaltenen Gefäße durch Alkohol, entfernt den anhängenden Alkohol durch Abwaschen mit Wasser, zertheilt dieses Eiweiß in kaltem Wasser und leitet Kohlensäure durch, so löst sich bald sämmtliches Eiweiß auf, nur muß man hinreichend viel Wasser anwenden, da sonst eine gewisse Menge Eiweiß in die Höhe gerissen wird, sich dann an die Seiten des Gefäßes anlegt, schnell trocknet und an Löslichkeit verliert. Durch Stehen an der Luft trübt sich die kohlensaure Eiweißlösung, welche sich gegen Reagentien wie die bloß wässerige verhält. Nach den Versuchen von Bird (Journ. d. Ch. 9. S. 32. u. 10. S. 308) ist es wahrscheinlich, daß das Eiweiß nach seiner durch Alkohol bewirkten Gerinnung im Stande ist, zum Theil das kohlensaure und doppeltkohlensaure Natrum zu zersetzen. Auch das flüssige Eiweiß treibt, mit kohlensaurem Natrum erhitzt, einen Theil der Kohlensäure aus letzterem aus; ist aber nicht im Stande eine ähnliche Wirkung auf das kohlensaure Kali zu äußern. Durch trockne Destillation gibt das geronnene Eiweiß kohlensaures, schwefelwasserstoffsaures und brennbares Gas, Blausäure, Wasser, kohlensaures Ammoniak, brenzliches Öl und eine schwammige, stickstoffhaltige Kohle, welche eingeäschert eine aus kohlensaurem Natrum, wenig phosphors. Natrum und wenig phosphorsaurem Kalk bestehende Asche hinterläßt. Der Eiweißstoff besteht aus 8 At. Kohlenstoff, 14 At. Wasserstoff, 2 At. Stickstoff und 3 At. Sauerstoff.

In den heißen Mineralquellen finden sich stickstoffhaltige, zum Theil dem ungeronnenen Eiweiß ähnliche, beim Kochen in Flocken gerinnende, zum Theil aber auch mehr mit dem Fleischextract verwandte (dem heißen Wasser den Geruch und Geschmack nach Fleischbrühe mittheilende) Substanzen, Barégine, Glairine, Zoogène u. s. w. genannt. Sie reihen sich durch ihre leichte Löslichkeit in Alkalien, ihr Verhalten gegen Basen überhaupt, ihr (bisweilen lange unverändertes) Verhalten an der Luft u. s. w. und ihre ammoniakalischen trocknen Destillationsprodukte mehr den stickstoffhaltigen Säuren an und sind vielleicht nach der Meinung Jacquins (d. Grundzüge d. Chem. 1836. 2. B. S. 417) Verbindungen der Quells. oder Quellsatzsäure mit einer oder mehreren organischen, stickstoffhaltigen, extractiven Materien oder mit Eiweißstoff oder mit Gallerte und zum Theil mit anorganischen Basen. Auch das Brunnen- oder gewöhnliche Quellwasser enthält häufig stickstoffhaltige, den Säuren sich nähernde Substanzen, und Hänle (B. Rep. 1.

Digitized by Google

S. 169) hat vor Kurzem eine solche von der Quellsäure und Quellsatzsäure rücksichtlich ihres Sättigungsvermögens gegen Basen verschiedene, übrigens aber gegen dieselbe wie eine Säure sich verhaltende Materie, aus dem Wasser eines auf dem Landgute Spierlusee bei Lahr gegrabenen Brunnens dargestellt und Brunnensäure (Acidum puteanum) genannt.

Auch unter den Bestandtheilen des Pflanzenreichs kommt ein dem thierischen Eiweißstoff sehr ähnlicher Stoff vor, der den Namen Pflanzeneiweiß, vegetabilischer Eiweißstoff erhalten hat. Derselbe findet sich fast in allen Theilen der Pflanzen, in den Wurzeln, Blättern, Früchten u. s. w., und bildet hauptsächlich den Schaum, welcher beim Eindicken frisch ausgepreßter und klar durchgeseihter Pflanzensäfte sich auf der Oberfläche absondert. Man erhält das Pflanzeneiweiß, wenn man den ausgepreßten Pflanzensaft, z. B. den Saft des Weißkohls, zum Kochen erhitzt, wo sich dasselbe als ein grauer Stoff in flockiger Gestalt darstellt. Auch bleibt dasselbe zurück, wenn man den aus den ausgepreßten Pflanzensäften erhaltenen grünen Bodensatz durch Alkohol erschöpft, wo es ebenfalls eine grüne flockige Materie darstellt, die dem Eiweiß, welches sich durch Kochen aus dem Saft abscheidet, ganz gleich kommt. Der Papayasaft, welchen Vauquelin untersuchte, kommt in den meisten Eigenschaften mit einer Eiweißlösung überein. Getrocknet löst er sich in Wasser auf; diese Auflösung gerinnt in der Wärme, bei einem Zusatz von Säuren, Alkalien ꝛc., wie eine Auflösung des Eiweißstoffs. Das Pflanzeneiweiß unterscheidet sich jedoch einigermaßen vom thierischen Eiweißstoff, namentlich durch seine Coagulirbarkeit bei niederer Temperatur und dadurch, daß es bei jedem Concentrationsgrade seiner Auflösung durch Wärme coagulirt, während das thierische Eiweiß sich in sehr verdünnter Auflösung nicht mehr zu coaguliren vermag. Link (Schw. Journ. f. Ch. u. Phys. 15. B. 1815. S. 294) hält das Pflanzeneiweiß für einen dem Kleber ähnlichen Stoff, welcher Meinung auch schon früher Proust zugethan war; selbst Scheele machte schon im Jahr 1780 die Bemerkung, daß sehr viele Pflanzen einen Bestandtheil enthielten, welcher mit dem käsigen Bestandtheile der Milch übereinkomme. Soubeiran belegt das Pflanzeneiweiß mit dem Namen Glutin und bemerkt, daß der Pflanzeneiweißstoff in den Pflanzensäften bald mit Alkalien, bald mit Säuren verbunden vorkomme, von denen er sich nicht leicht trennen läßt. Der Pflanzeneiweißstoff ist übrigens, im möglichst reinen Zustande dargestellt, farblos, hat fast dieselbe Dichtigkeit als das Wasser, setzt sich daher auch aus Flüssigkeiten, die es im ungelösten Zustande enthalten, nur ausnehmend langsam ab, und nimmt, durch Wärme coagulirt, ein eigenthümliches krauses Ansehen an. Alkohol fällt das Pflanzeneiweiß aus den Pflanzensäften, welches ganz dem sich freiwillig abgesetzten gleich kommt. Es verbindet sich mit Säuren zu neutralen Verbindungen, die in Wasser auflöslich sind, aber durch einen Überschuß von Säure unlöslich darin werden. Phosphorsäure und Essigsäure lösen es aber in der Siedhitze auf. Verdünnte Auflösungen der Alkalien lösen das geronnene Pflanzeneiweiß auf; concentrirte alkalische Laugen verändern es sogleich. Farbstoffe

Digitized by Google

verbinden ſich ſehr leicht und innig mit dem Pflanzeneiweiß, daher es dieſelben auch beim Gerinnen aus den Pflanzenſäften mit niedernimmt. Ebenſo geht es eine innige Verbindung mit Gerbſtoff ein, die von Natur im Milchſaft der Jatropha curcas vorhanden iſt, mit gleichen Eigenſchaften aber auch durch directe Vermiſchung einer Gerbſtofflöſung mit einer Pflanzeneiweißlöſung dargeſtellt werden kann.

Oxygenium. Sauerſtoff.

Der Sauerſtoff, ſäurezeugender Stoff, Oxygen, iſt ein elementarer unzerlegter Körper, der wegen ſeiner ſo mannigfaltigen und meiſtens großen Affinität ſtets mit andern Stoffen verbunden in der Natur vorkommt. Um ihn rein zu erhalten, muß er von ſeinen Verbindungen getrennt werden, wo er dann als Gas auftritt, welches man mit dem Namen Sauerſtoffgas, Lebensluft, dephlogiſtiſirte Luft bezeichnet hat. Das Sauerſtoffgas wurde von Prieſtley im Auguſt 1774 und faſt gleichzeitig von Scheele entdeckt. Der Sauerſtoff iſt einer der am häufigſten und am allgemeinſten in der Natur verbreiteten Stoffe. Er macht im Gaszuſtand beiläufig den fünften Theil der atmoſphäriſchen Luft aus, iſt ein Beſtandtheil des Waſſers, von dem er dem Gewichte nach 0,89 beträgt, ſo wie vieler andern Flüſſigkeiten, und kommt in ſtarrem Zuſtande in beträchtlicher Menge im Mineralreiche vor, ſo daß er wenigſtens ½ der feſten Erdrinde bildet. Endlich iſt er ein weſentlicher Beſtandtheil ſämmtlicher organiſchen Körper.

Zur Darſtellung des Sauerſtoffgaſes dienen ſolche Körper, welche den Sauerſtoff in bedeutender Menge und wenigſtens zum Theil nur loſe gebunden enthalten. Dahin gehören die Oxyde edler Metalle und die des Queckſilbers; dann einige Hyperoxyde, als Braunſtein, Bleihyperoxyd; ferner einige Salze, chlorſaures Kali, Salpeter ꝛc. In der atmoſphäriſchen Luft iſt der Sauerſtoff zwar am wenigſten innig gebunden enthalten, kann aber nicht leicht iſolirt aus ihr dargeſtellt werden. Am leichteſten iſt das Sauerſtoffgas zu erhalten, wenn man gepulverten Braunſtein in eine gläſerne Retorte ſchüttet, welche mit einem eingeriebenen Stöpſel verſehen iſt, dann ſo viel Vitriolöl hinzuſetzt, daß der Braunſtein gehörig feucht wird und beide Stoffe mit einer Glasröhre gut mit einander vereinigt. Man erhitzt hierauf gelinde, vermittelſt einer Lampe, den Boden der Retorte, und bringt das äußerſte Ende ihres Halſes unter einen mit Waſſer angefüllten Zylinder in dem hydropneumatiſchen Apparate. Die zuerſt erſcheinenden Gasblaſen läßt man als unbrauchbar hinweggehen, da ſie hauptſächlich nur aus der atmoſphäriſchen, in der Retorte enthaltenen, Luft beſtehen. Erſt nachdem eine Menge Luft, welche dem Inhalte der Retorte gleich iſt, auf dieſe Art weggeſchafft worden, kann man den Überreſt zum Gebrauch auffammeln und ſobald die Flaſche mit Sauerſtoffgas gefüllt iſt, ſolche noch unter dem Waſſer mit gut paſſenden Korkſtöpſeln verſchließen und, umgekehrt in ein Gefäß mit Waſſer geſtellt, aufbewahren. Man ſtürzt dann ſogleich eine neue mit Waſſer gefüllte Flaſche

Digitized by Google

über den Hals der Retorte und fährt damit so lange fort, als sich noch Sauerstoffgas entwickelt. Auch ohne Zusatz von Schwefelsäure läßt sich Sauerstoffgas aus dem Braunstein darstellen, wenn man damit eine eiserne Retorte oder in Ermanglung derselben eine gut beschlagene Retorte von Töpferthon oder schwer schmelzbarem Glase bis fast zu ⅔ anfüllt und an den Hals der Retorte eine lange blecherne Röhre luftdicht einkittet, die an der Spitze in die Höhe gebogen ist. Zur luftdichten Verbindung dieser Röhre mit dem Retortenhalse dienet bei Anwendung einer eisernen Retorte Werg und feuchter Thon, und bei Anwendung einer irdenen oder gläsernen Retorte ein durchbohrter Kork und feuchte Blase. Nach erfolgtem Austrocknen des Beschlags und Kitts lege man die Retorte in einen gut ziehenden Windofen, leite die angekittete Röhre in die mit Wasser gefüllte pneumatische Wanne, stülpe alsdann eine mit Wasser gefüllte Glasflasche über die Mündung der Röhre und gebe nun vorsichtig zu verstärkendes Glühfeuer, bis zu dem Grade, bei welchem sich Gasblasen zu entwickeln anfangen. Man läßt auch hier so viel Gas in die Luft entweichen, als dem Inhalt der Retorte gleich kommt und fängt das Gas erst dann auf, wenn sich ein an die Mündung der Röhre gehaltener glimmender Holzspan mit Flamme entzündet, welches ein Zeichen ist, daß sich jetzt reines Sauerstoffgas entwickelt. Die Feuerung wird so lange fortgesetzt, als noch Gas übergeht, und sobald eine Flasche mit Luft angefüllt ist, eine andere mit Wasser gefüllte an deren Stelle gebracht. Sämmtliche mit Sauerstoff gefüllte Flaschen sind noch unter Wasser luftdicht zu verschließen und wie oben angegeben worden, aufzubewahren. Durchs Glühen läßt der Braunstein einen Theil seines Sauerstoffs fahren und wird zu Manganoxyd reduzirt. Bei Zusatz von Schwefelsäure verbindet sich letztere mit dem Manganoxydul zu schwefelsaurem Manganoxydul und stößt den überschüssigen Sauerstoff ab, der nun gasförmig auftritt. Wendet man statt des krystallisirten Manganhyperoxyds, welches beiläufig 0,12 Sauerstoffgas gibt, Manganhyperoxydul-Hydrat, welches ein braunes Pulver liefert, zur Sauerstoffbereitung an, so erhält man nur 0,03 Gas durchs Glühen, welches aber häufig, so wie das aus dem Hyperoxyd gewonnene, durch kohlensaures Gas verunreinigt zu seyn pflegt, indem der Braunstein, besonders der dichte, nicht selten Kohle enthält, oder wohl auch mit kohlensaurer Kalkerde oder Eisen gemengt vorkommt. Wählt man aber reine krystallisirte Stücke von Manganhyperoxyd, digerirt solche fein gepulvert mit kalter verdünnter Salzsäure, wäscht mit Wasser aus und trocknet das so behandelte Braunsteinpulver, so erhält man daraus in der Glühhitze ein reineres Sauerstoffgas. Rothes Queckſilberoxyd, auf ähnliche Art behandelt, liefert ebenfalls Sauerstoffgas, unter Herstellung von metallischem Queckſilber. Das reinste Sauerstoffgas erhält man aber aus dem mit etwas Wasser befeuchteten (damit die entstehenden Wasserdämpfe die atmosphärische Luft austreiben) chlorsauren Kali, durch vorsichtiges Erhitzen, wobei man aber, wegen des plötzlichen Aufblähen des Salzes, eine sehr geräumige Retorte wählen muß (s. Bucholz in Schw. Journ. f. Ch. u. Ph. 1812. 6. B. S. 222). Döbereiner

(s. d. Grundriß d. Chemie) vermengt das gröblich gepulverte chlorsaure Kali mit seinem gleichen oder doppelten Gewichte schwach geglühtem gepulvertem Braunstein und setzt das Gemenge in einer mit einer Gasleitungsröhre versehenen Glaskugel, welche davon bis zu ⅔ angefüllt seyn kann, der Einwirkung des Feuers einer Alkohollampe aus. Schon bei einer Temperatur, welche noch weit von der des Glühens entfernt ist, beginnt die Entwicklung des Sauerstoffgases, und man muß die Alkohollampe etwas entfernen, wenn sie nicht zu stürmisch werden soll. Zuerst erscheint die atmosphärische Luft des Gefäßes, und dann folgt bis zu Ende des Processes reines Sauerstoffgas, welches in mit Wasser gefüllten Gläsern aufgesammelt wird. Der Rückstand ist Chlorkalium, vermengt mit Braunstein. Das chlorsaure Kali besteht aus gleichen Atomen Chlorsäure und Kali. Die Chlorsäure enthält 5, das Kali 1 At. Sauerstoff. Beim Erhitzen entweicht aller Sauerstoff und das dabei freiwerdende Chlor verbindet sich mit dem hergestellten Kalium zu Chlorkalium. Der beigemengte Braunstein begünstiget als Wärmeleiter die Zersetzung des Salzes und verhindert das Aufschäumen desselben im Zersetzungsmomente. Letzterer kündigt sich immer durch blitzende Lichterscheinungen an. Wird Salpeter in einer porcellanenen Retorte auf die Art, als vom Braunstein erwähnt worden, stark erhitzt, so liefert er eine ansehnliche Menge Sauerstoffgas, das aber, besonders gegen das Ende des Processes, mit größern oder geringern Mengen anderer permanent gasförmigen Stoffe vermischt ist (s. Kali nitric. S. 157). Priestley bemerkte zuerst, daß frischr, völlig ausgewachsene, grüne Pflanzentheile, wenn man sie in eine Flasche füllt, dann Flußwasser darauf gießt, und die Flasche umgekehrt, mit dem Hals im Wasser stehend, dem Sonnenlichte aussetzt, sich bald mit vielen Gasbläschen bedecken, die, nach und nach größer werdend, sich davon abtrennen, und in dem nach oben gestellten Theil der Flasche, das Wasser daraus verdrängend, ansammeln und sich als Sauerstoffgas verhalten. Diese Gasentwicklung dauert so lange fort, als das Sonnenlicht anhält und die Pflanzentheile frisch und vom Wasser bedeckt sind. Nur die grünen Theile der Gewächse, als Blätter, grüne Stengel, Kelche und dergl. geben im Sonnenschein Lebensluft aus und man bekommt sie aus den narkotischen Pflanzen nicht schlechter als aus unschädlichen. Aus den saftvollen Vegetabilien, als den Aloesarten, indianische Feige, dem Eiskraut, den harzigen, den Gräsern, der Flußkonferve und der sogenannten grünen Priestleyischen Materie wird die Lebensluft von vorzüglicher Beschaffenheit und reichlicherer Menge erhalten. Das Ausströmen des Sauerstoffgases findet aber nur allein bei Lichte statt; des Nachts und im Dunkeln geben dieselben Theile der Pflanzen ein zum Athemholen nicht fähiges Gas, nehmlich Stickgas, aus. Fast jedesmal ist jedoch das Sauerstoffgas aus den Gewächsen mit kohlensaurem Gas vermengt, welches letztere aber erst dann entsteht, wenn der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff der verwelkenden Blätter zusammentritt. Nach Tessier und Humboldt strömen die Pflanzen auch bei Lampenlichte Lebensluft aus. Nach Senebier und Saussure haben die Pflanzen auch die Eigenschaft, die Kohlensäure beim Zutritt

Digitized by Google

des Sonnenlichts zu zersetzen. Werden grüne beblätterte Zweige eines und desselben Gewächses auf die eben beschriebene Art theils in gewöhnlichem, theils in mit Kohlensäure geschwängertem Wasser untergetaucht und dem Sonnenlichte ausgesetzt, so gibt die letztere Pflanze bei weitem mehr Lebensluft aus als die erstere. Versperrt man eine Pflanze in eine durch Athemholen oder Brennen verdorbene Luft, so findet sich diese nach einiger Zeit wieder sauerstoffhaltig. Alle anders als grün gefärbte Pflanzentheile, nehmlich die Blumen, reifen Früchte, Wurzeln geben so wohl im Sonnenlicht als im Dunkeln kohlensaures und auch Stickgas aus.

Das Sauerstoffgas muß von den beigemengten Wasserdämpfen, wenn es ganz rein seyn soll, durch frisch geschmolzenes und warm gepulvertes Chlorkalium, über welchem man es stehen läßt, befreit werden. Die Reinheit des Sauerstoffgases wird geprüft durch Verbrennen von 1 Volum desselben mit 2 Volum reinem Wasserstoffgas, wodurch nichts als Wasser entstehen darf; bleibt ein Gas übrig oder wird ein solches nach dem Abkühlen vom Wasser absorbirt, so ist das Sauerstoffgas nicht rein. Beigemengtes kohlensaures Gas gibt sich durch Schütteln mit Kalkwasser zu erkennen, welches davon getrübt wird. Das Stickgas stellt sich dar, wenn man das Sauerstoffgas durch brennenden Phosphor verdichtet. Man füllt eine kleine gekrümmte, an dem einen Ende verschlossene Röhre mit Quecksilber und läßt in dieselbe etwas von dem mit Kalkwasser gewaschenen Sauerstoffgas treten, so daß es den vierten Theil des Raums der Röhre, welcher ausgemessen ist, einnimmt. Man bringt hierauf ein kleines Stückchen Phosphor, in dem Verhältnisse von einem Gran auf einen Kubikzoll Gas, in die Röhre und schiebt es in den gekrümmten Theil desselben. Man entzündet nun den Phosphor dadurch, daß man den Theil der Röhre, wo derselbe liegt, mit einer Alkohollampe erhitzt. In dem Augenblick, wo das Gas sich ausdehnt, wird das offene Ende der Röhre, unter Quecksilber, mit dem Finger verschlossen, und so lange Wärme angewendet, bis kein Licht ferner in der Röhre wahrzunehmen ist. Nach völligem Erkalten der Röhre zieht man den Finger hinweg; das Quecksilber steigt sogleich in die Röhre und füllt diese ganz aus, wenn das Sauerstoffgas rein war. Bleibt aber ein gasförmiger Rückstand, so ist dieser Stickgas, welches gemessen werden kann. Eine kleine Menge von Stickgas ist für die medizinische Anwendung des Sauerstoffgases nicht nachtheilig.

Das Sauerstoffgas (die Lebensluft) ist farblos, ohne Geruch und Geschmack, und permanent elastisch. Es hat weder saure noch basische Eigenschaften, trübt das Kalkwasser nicht und wird vom Wasser nur in geringer Menge verschluckt. Bei starkem Luftdruck können 100 Maß Wasser 5,6 Maß Sauerstoffgas auflösen, lassen es aber beim Sieden ganz und beim Gefrieren größtentheils wieder fahren. Steht das Sauerstoffgas mit Wasser in Berührung, welches atmosphärische Luft enthält, so entläßt das Wasser, etwas Sauerstoffgas aufnehmend, einen Antheil Stickgas, womit das übrige Sauerstoffgas verunreinigt wird. Es ist 686 Mal leichter als Wasser, etwas schwerer als atmosphärische Luft; sein sp. G. verhält sich zur letztern wie 10:9.

Digitized by Google

Es bricht das Licht unter allen bisher bekannten, durchsichtigen Stoffen am wenigsten, hat aber die Eigenschaft, bei einer plötzlichen Compression sich mehr zu erhitzen und stärker zu leuchten, als jede andere Gasart. Das Sauerstoffgas färbt, selbst in seinem mit andern Gasarten vermengten Zustande, das in Ammoniak aufgelöste Kupferoxydul und den im Kalkwasser aufgelösten Indigstoff (Indigküpe) augenblicklich blau, weil es diese Substanz (höher) oxydirt. Das Sauerstoffgas ist nebst der atmosphärischen Luft (diese aber nur vermöge ihres Sauerstoffgehaltes) nur allein fähig, das Athmen zu unterhalten, und daher zur Fortdauer des Lebens durchaus nothwendig. Im reinen unvermischten Zustande aber anhaltend und in großen Quantitäten eingeathmet, wirkt es auf die Lungen nachtheilig ein, dieselben heftig reizend und selbst Entzündung derselben veranlassend. Nur mit Stickgas gemengt, wie es in der atmosphärischen Luft enthalten ist, kann es anhaltend eingeathmet werden. Die brennbaren Körper brennen in dem Sauerstoffgas unter gleichen Umständen mit unendlich größerer Lebhaftigkeit als in der atmosphärischen Luft. Ein in eine Flasche mit diesem Gas gesenktes angezündetes Wachslicht brennt mit einer größern, ungemein glänzenden Flamme und knisterndem Geräusch, und verzehrt sich sehr geschwind. Ein glimmender Holzspan oder ein ausgeblasenes Licht, an dessen Docht nur noch Funken glühen, lodert darin zur blendenden Flamme auf. Zunderschwamm, sonst nur glimmend, entzündet sich darin mit einer vortrefflichen Flamme. Angezündeter Alkohol und Äther verbrennen äußerst schleunig mit sehr glänzendem Lichte; ebenso verbreitet Kampher, in Sauerstoffgas verbrennend, eine Flamme von solchem Schimmer, der dem Auge ungewöhnlich ist. Bringt man ein Stückchen Phosphor, welches man in einen kleinen, an einem langen Eisendrathe befestigten eisernen Löffel legt, in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Glocke, und zündet den Phosphor mit einem heißen Drathe an, so verbrennt derselbe mit einem Glanze, besonders wenn dieser Versuch an einem dunkeln Ort angestellt wird, daß es kein Auge lange ertragen kann; die Flasche wird bald darauf mit einem Dampfe angefüllt, der die Flamme allmählig dicker umhüllt und den Schimmer derselben gleichsam zu übertreffen scheint. Unter allen Lichtentwicklungen kommt dieß Licht dem Sonnenlicht an Helligkeit und Glanz am nächsten. Die dabei statt findende Hitze ist so groß, daß die erzeugte Phosphorsäure in dem Momente, wo sich die Lichtintensität aufs höchste steigert, weißglühend wird. Einer der schönsten Versuche, welche die Chemie aufzuweisen hat, ist die Verbrennung einer stählernen Uhrfeder im Sauerstoffgas (s. oben Ferrum S. 777).

Der Sauerstoff verbindet sich mit allen einfachen Körpern, mit Ausnahme des Fluors. Viele derselben haben zu ihm die größte Verwandtschaft. Je entgegengesetzter die Körper sich ihm in electrischer Hinsicht verhalten, d. h. je stärker diese sich electropositiv gegen ihn zeigen, um so stärker ist meistens seine Affinität zu ihnen, jedoch nicht immer; so z. B. hat er zum Kohlenstoff eine nähere Verwandtschaft als zu den Metallen, wiewohl jener negativer ist, als diese. Mit einigen Körpern, wie z. B. mit Schwefel, Phos-

Digitized by Google

phor, Kohle, Wasserstoff und vielen Metallen verbindet er sich unmittelbar oder direct, mit andern dagegen, wie z. B. mit dem Chlor, Brom, Jod, den edlen Metallen ꝛc., nur auf indirectem Wege, d. h. im Momente, wenn er aus andern Verbindungen durch Zersetzung ausgeschieden wird. Je nachdem die Verwandtschaft oder die electrische Polarität zwischen dem Sauerstoff und den sich mit ihm verbindenden Stoffen bedeutend oder geringer oder die Temperatur verschieden ist, geschieht die Verbindung mehr oder minder lebhaft. Geschieht dieselbe unter Licht- und Wärmeentwicklung, so nennt man den Proceß Verbrennen; ist dagegen die Verwandtschaft oder das elektrisch-polare Verhalten der beiderseitigen Stoffe gering, oder ist die Temperatur zu niedrig, oder walten andere Hindernisse ob, so kann zwar eine Vereinigung mit dem Sauerstoff statt finden, jedoch ohne deutlich wahrnehmbare Licht- und Wärmeentwicklung oder eigentliche Verbrennung (ein sogenanntes dunkles Verbrennen ohne Flamme). Dieß ist z. B. der Fall, wenn die Metalle bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft sich oxydiren, wobei der Sauerstoff sich mit den Metallen allmählig verbindet, ohne daß Licht und Wärme zu bemerken sind; so vereinigt sich auch Salpetergas, selbst in der größten Kälte, augenblicklich mit dem Sauerstoffgas zu salpetriger Säure, ohne eine bemerkbare Wärme- und Lichtentwicklung. So ist auch der Vereinigungsakt elastischer Flüssigkeiten mit Sauerstoff bei dem gewöhnlichen oder geringern Luftdruck bei dem Mangel der zur Entzündung nöthigen höhern Temperatur oder bei großer Wärmeleitungsfähigkeit der umgebenden Körper unsichtbar, aber manchmal so heiß, daß starre Körper darin glühend werden; dagegen ist bei der langsamen Verbindung des Phosphors mit Sauerstoff zwar viel Licht, aber fast keine Wärme zu bemerken. So scheint es auch ein bloß erwärmendes und ein bloß leuchtendes Athmen zu geben. Das erstere bei Menschen, allen Säugthieren, Vögeln ꝛc. Das zweite bei vielen Insekten und Würmern. In den meisten Fällen muß aber die Verbindung des Sauerstoffs mit andern Körpern durch Wärme, Licht, Electricität, Zusammendrücken oder Ausdehnung, oder durch die Gegenwart eines festen Körpers in einem besondern Zustande (z. B. fein vertheilte Metalle, besonders Platinschwamm) veranlaßt und manchmal, wenn die Verwandtschaft nicht kräftig genug oder die Berührung der Stoffe mit Sauerstoff nicht hinreichend groß ist, durch den fortgesetzten Einfluß derselben fortwährend unterstützt werden. Dagegen gibt es aber auch Körper, welche in einer niedern Temperatur in Berührung mit dem Sauerstoff entbrennen oder sich von selbst entzünden, wie z. B. das Phosphorwasserstoffgas, die Pyrophore ꝛc. Das sich bei der Verbrennung einstellende Feuer erscheint entweder als ein Glühen, wenn der verbrennende Körper vor dem Verbrennen nicht in elastisch-flüssigen Zustande übergeht; oder als eine Flamme, wenn er sich zuvor in Dampf oder Gas verwandelt. Die Flamme ist also glühendes Gas oder Dampf. Eine jede Flamme besteht aus einem verbrennenden (äußern) und einem bloß glühenden (innern) Theil, und ist entweder stark leuchtend, wenn nehmlich das Produkt der Verbrennung ein fester Körper ist, der in der

Digitized by Google

Flamme glüht, oder nur wenig leuchtend, wenn der beim Verbrennen gebildete Körper gasförmig ist. Daher leuchtet die Flamme des brennenden Phosphors, wegen der darin glühenden Phosphorsäure, die des brennenden Zinks, wegen des darin ins Glühen kommenden Zinkoxyds, das Gaslicht, wegen des in ihrem innern Theile erglühenden Kohlenstoffs. Es verbrennen nehmlich im Gaslichte, so wie in der Flamme unserer Kerzen und Lampen, die beiden Bestandtheile des Kohlenwasserstoffs nicht zu gleicher Zeit, sondern der Wasserstoff verbrennt früher als der Kohlenstoff, so daß letzterer im innern Theile der Flamme ausgeschieden, und durch die bei der Verbrennung des Wasserstoffs entstehende hohe Temperatur zum Weißglühen erhitzt wird. Hier glüht er nun so lange, bis er nach und nach an den Rand der Flamme gelangt, wo er dann von der Luft berührt wird und verbrennt. Hält man daher einen kalten Körper, z. B. eine Messerklinge, ein Stück Kreide oder dergl. in die Flamme, so kühlt sich der niedergeschlagene Kohlenstoff daran ab und setzt sich als Lampenruß an. Verbrennen dagegen die Gas- und Dampfarten rasch und vollständig, so daß die erzeugten Produkte ebenfalls gasförmig sind, also nicht ins Glühen gerathen können, so entwickeln sie zwar sehr viele Wärme, aber nur wenig Licht. Ein in diese Flamme gebrachter fester Körper, z. B. Platindrath, Phosphor ꝛc., macht, indem dieser weißglühend wird, daß sie jetzt weit stärker leuchtet, als vorher. Einfache Körper geben brennend eine einfache und überall gleichartige Flamme, wie z. B. Phosphor, Wasserstoffgas u. s. w.; zusammengesetzte dagegen, z. B. Talg, Wachs, Öl, eine nach Verschiedenheit der dabei entwickelten gasförmigen Stoffe, hinsichtlich der Stärke (Intensität) und Farbe des Lichts, oft verschiedene Flamme. Brennen die Körper einmal, so entwickeln sie meistentheils durch ihre Verbrennung so viel Wärme, als nöthig ist, um sie auf dem zum Verbrennen erforderlichen Temperaturgrad erhitzt zu erhalten; daher braucht man Wasserstoffgas, Wachs, Öl, Holz ꝛc. nur anzuzünden, und sie brennen fort, wenn hingegen aber die entwickelte Wärme nicht hinreichend ist, das weitere Verbrennen zu unterhalten, so muß fortdauernd Wärme von außen zugeführt werden. Ein brennbarer Stoff, der in der atmosphärischen Luft ohne Erhitzung von außen nicht fortbrennt, kann jedoch in Sauerstoffgas von selbst fortbrennen, weil er in gleichem Raum des Sauerstoffgases mehr Sauerstoff findet, also bei gleich geschwinder Wirkung viel mehr Wärme frei wird, als in der gemeinen Luft. So brennt zwar eine entzündete Kohle im Sauerstoffgas lebhaft fort, verlöscht aber, an der atmosphärischen Luft liegend, weil hier die entwickelte Wärme zu gering ist, als daß sie fortbrennen könnte. Ein solcher brennbarer Stoff kann aber doch in der atmosphärischen Luft fortbrennen, wenn eine größere Quantität desselben erhitzt ist und die schon erhitzte Quantität in mehrere einzelne Körper zertheilt ist, so daß dadurch mehrere andere einzelne Körper desselben Stoffs zugleich und an mehreren Stellen erhitzt werden können. So brennt zwar nicht eine einzelne Kohle für sich fort; wenn aber nur einmal ein beträchtlicher Haufen Kohle glüht, so können auf diesem nach und nach eben so viele, durch diese wieder andere in

Digitized by Google

Brand gerathen. Entzieht man brennenden Körpern die zum Fortbrennen nöthige Erwärmung durch Berührung oder auch nur in ihre Nähe gebrachte, stark wärmeleitende Körper, so müssen sie erlöschen; so erlöschen glühende Kohlen durch Wasser, oder auf kaltem Metall ausgebreitet. Brennendes Eisen erlöscht in der atmosphärischen Luft, indem das Stickgas derselben ihm die nöthige Wärme entzieht. Die Flamme einer Kerze erlischt, wenn ein metallener Ring ihr genähert wird. Sie geht durch ein kaltes feines Drathgitter nicht durch, desgleichen auch nicht durch eine feine metallene Röhre. Hierauf gründet sich Davy's Sicherheitslampe und das Neumannische Gebläse. Das Verbrennen vieler Körper hört ferner auf, wenn der Zutritt des Sauerstoffs zum Theil gehemmt, oder derselbe stark verdünnt, oder mit andern Gasarten vermengt wird. In der atmosphärischen Luft, wo der Sauerstoff mit vielem Stickstoff vermischt ist, verbrennen daher die Körper weit weniger glänzend und heftig als in reinem Sauerstoffgas. Das Verbrennen erfolgt dagegen heftiger, je mehr Luft in gleicher Zeit der brennenden Oberfläche zugeführt wird, daher auch durch ein rasches und starkes Anblasen oft der noch glimmende Docht sich wieder entzündet, indem hier auf ähnliche Weise, wie durch ein Gebläse, eine dichtere und somit an Sauerstoff absolut reichere Luft hinzutritt, welche das Entflammen des glimmenden Dochtes bewirkt.

Durch die genauesten, zuerst von Lavoisier angestellten Versuche ist ausgemacht, daß sich bei der Verbrennung alles Wägbare im Sauerstoffgas mit allem Wägbaren des brennenden Körpers vereinigt, daß also die durch Verbrennung entstehende Materie genau so viel wiegt, wie verzehrtes Sauerstoffgas und verzehrter brennbarer Körper zusammen. Man kann dieß am leichtesten und deutlichsten am Phosphor wahrnehmen, indem dieser durch Verbrennung eine Säure gibt, die sich zu einem festen Körper verdichtet (s. Acid. phosphoric. S. 182). Ist eine hinlängliche Menge von Phosphor vorhanden, um allen Sauerstoff zu verzehren, welcher in einer, in einem Gefäße eingesperrten Quantität Lebensluft enthalten ist, so wird die ganze Quantität Lebensluft verzehrt und der verbrannte Phosphor (die Phosphorsäure) hat genau so viel am Gewichte zugenommen, als das Sauerstoffgas am Gewichte betragen hat. Wird Quecksilber in einer gewogenen Menge atmosphärischer Luft oder Lebensluft in einem Kolben mit langem Halse lange genug mäßig bis zum Sieden erhitzt, so wird es sich zum Theil in ein rothes Pulver verwandeln, das Quecksilberoxyd ist, und der Sauerstoff der Luft wird verschwunden seyn. Bringt man das entstandene Quecksilberoxyd in eine kleine Retorte mit Vorlage und eingekitteter Gasleitungsröhre und erhitzt allmählig bis zum Glühen, so entsteht aus demselben wieder metallisches Quecksilber, während sich zugleich Sauerstoffgas entwickelt, welches genau so viel beträgt, als der vorher verlorne Antheil während der Oxydation des Quecksilbers betragen hatte.

Nach der Lehre Stahl's wurden alle Veränderungen, in denen Licht und Wärme zum Vorschein kommen, so erklärt, daß man annahm, daß

Digitized by Google

in den auf einander wirkenden Körpern das Princip der Brennbarkeit (Phlogiſton) enthalten ſey. Dieſes brennbare Princip ertheile den verbrennlichen Körpern hauptſächlich ihre phyſiſchen Eigenſchaften, namentlich den Metallen ihren eigenthümlichen Metallglanz, Zuſammenhang, ſpezifiſches Gewicht; dem Schwefel ſeine Feſtigkeit, gelbe Farbe; den organiſchen Körpern ihre mannigfaltige Beſchaffenheit, Farbe, Geruch, Geſchmack u. ſ. w. und ertheile den Körpern überhaupt die Fähigkeit zu verbrennen. Körper, welche beim Erhitzen unter Luftzutritt nicht verbrennen, enthalten kein Phlogiſton. Beim Verbrennen entweicht das Phlogiſton, wird in der Luft zerſtreut, die Körper verlieren ihre phyſikaliſchen Eigenſchaften und es bleiben, nach der Natur derſelben, Kalke (Metalloxyde), Aſche oder Säuren zurück. Nach der Lehre Lavoiſier's (dem antiphlogiſtiſchen Syſtem) verbindet ſich dagegen der Sauerſtoff mit den brennbaren Körpern, und letztere verlieren nichts Wägbares. Die Licht- und Wärmeentwicklung leitete er aus dem Sauerſtoffgas her, welches Licht und Wärme in der Gasform enthalte und beim Verluſt der Gasform ausſcheide. Es geht indeſſen aus neuern Unterſuchungen hervor, daß zur Feuererſcheinung keine eigenthümliche Subſtanz oder Form der Materie erfordert werde, daß ſie vielmehr das allgemeine Reſultat der Wirkungen aller Subſtanzen, welche ſtarke chemiſche Anziehungen oder verſchiedene elektriſche Verhältniſſe beſitzen, ſey, und daß ſie in allen Fällen ſtatt finde, in welchen man annehmen kann, daß eine intenſive und heftige Bewegung den kleinſten Theilchen der Körper mitgetheilt werde. So entſteht Wärme und Licht bei der Vereinigung mehrerer metalliſchen Subſtanzen mit Kalium, desgleichen verbrennen Metalle in Schwefelgas, ſo wie in Chlorgas, mit Feuererſcheinung und letztere findet ſelbſt bei chemiſchen Trennungen der Körper zuweilen ſtatt.

Es iſt jedoch ſehr wahrſcheinlich, daß die Metalle und feſten brennbaren Körper aus verſchiedenen und abweichenden Verhältniſſen von Waſſerſtoff und einer unbekannten Baſis beſtehen mögen. Diejenigen Metalle, von welchen vorausgeſetzt wird, daß der Waſſerſtoff durch die größte Menge anderer Materie angezogen werde, ſind am wenigſten geneigt, ſich mit Sauerſtoff zu verbinden; dagegen ſind diejenigen die brennbarſten, von denen man annimmt, daß in ihnen die größte Menge Waſſerſtoff im Verhältniß gegen die kleinſte Menge anderer Subſtanz enthalten iſt. Die Metalle, welche die am wenigſten ſtark angezogene Menge Waſſerſtoff enthalten, haben daher auch das geringſte ſpecifiſche Gewicht.

Den Proceß, wenn ſich der Sauerſtoff mit den Körpern verbindet, nennt man den Oxydationsproceß oder die Oxydation, und die Stoffe, die ſich mit dem Sauerſtoff verbinden können, oxydirbare. Die Produkte ſind Säuren, Baſen, überhaupt Oxyde. Die Trennung der Körper von Sauerſtoff heißt Desoxydirung, häufig auch Reduktion. Mit einigen Stoffen verbindet ſich der Sauerſtoff nur in einem einzigen, unveränderlichen Verhältniſſe, mit den meiſten übrigen zwar in mehreren Verhältniſſen, doch nur ſo, daß die größeren Verhältniſſe Vielfache von ſeinem kleinſten Verhält-

Digitized by Google

nisse mit einer ganzen oder nur selten mit einer gebrochenen Zahl sind. In diesem Fall hat mithin der sich mit dem Sauerstoff verbindende Körper mehrere bestimmte Oxydationsstufen. Öfters sind die Produkte der langsamen Verbindung der Körper mit dem Sauerstoff von jener der raschen Verbindung ganz verschieden. Hat sich ein Stoff schon mit einem oder mehreren Mischungsgewichten Sauerstoff vereinigt, so entwickelt er bei der Aufnahme von noch mehr Sauerstoff weniger Wärme und Licht, oder es ist auch oft gar kein Feuer bemerkbar. Bildet ein Körper mehrere Säuren, so ist die an Sauerst. reichere immer stärker, als die an Sauerstoff ärmere Säure. Bei den niedern Oxydationsstufen verwandelt man den säurefähigen Körper in ein Beiwort mit dem Anhängsel icht oder ig, (im Lateinischen osum) z. B. schwesligte Säure (Acidum sulphurosum); bei der höhern Oxydationsstufe stellt man das Hauptwort unverändert neben Säure, z. B. Schwefelsäure (im Lateinischen erhält das Beiwort die Endung icum, Acidum sulphuricum).

Die Säuren zeichnen sich im Allgemeinen durch den eigenthümlichen Geschmack, den wir sauer nennen, aus. Dieser geht von dem geringsten, kaum wahrnehmbaren Grade bis zur höchsten Säure und Ätzbarkeit. Sie sind größtentheils in Wasser auflöslich und mit demselben oft in bestimmten Verhältnissen verbindbar. Die meisten blauen Pflanzenfarben, als Lakmus, Veilchen, blauer Kohl ꝛc werden von den Säuren geröthet. Mit Basen verbinden sie sich zu Salzen, aus welchen Verbindungen sie durch galvanische Electricität am + Pol ausgeschieden werden. Man theilt die Säuren ein in anorganische und organische Säuren. Erstere sind entweder Sauerstoffsäuren (d. i. Verbindungen einfacher, säurefähiger Körper mit Sauerstoff) oder Wasserstoffsäuren (nehmlich Verbindungen solcher Körper mit Wasserstoff). Die anorganischen Säuren, welche kein Metall enthalten, nennt man Mineralsäuren, mit Metallen, Metallsäuren. Die organischen Säuren haben mit Ausnahme von Sauerkleesäure (auch Honigsteinsäure) ein zusammengesetztes Radikal. Sie zerfallen nach ihrer verschiedenen Zusammensetzung in 2 Abtheilungen. 1.) Säuren, in denen das Radikal aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, wohin mit Ausnahme der Sauerkleesäure alle vegetabilischen oder Pflanzensäuren gehören. 2.) Säuren, deren Radikal aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zusammengesetzt ist, zu denen die Harnsäure und einige andere, vorzüglich im Thierreiche vorkommende, sogenannte thierische Säuren gehören. Zu den Säuren mit zusammengesetztem Radikal gehören auch noch die aus Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehenden Säuren, z. B. die Cyansäure und Knallsäure. Es gibt auch Wasserstoffsäuren mit zusammengesetztem Radikal, zu welchen die Cyanwasserstoffsäuren und Schwefelcyanwasserstoffsäuren gehören.

Die übrigen Verbindungen des Sauerstoffs von nicht saurer Natur sind Oxyde. Diese bilden entweder Salzgrundlagen oder die Eigenschaft, mit Säuren Salze darstellen zu können, fehlt ihnen, sie sind keine Salzbasen. Erstere sind 3 Alkalien, 4 alkalische Erden, 8 eigentliche Erden und etwa 36 schwere Metalloxyde. Unter diesen salzfähigen schweren Metalloxyden sind

Digitized by Google

nicht selten Verbindungen eines Metalls in zwei Oxydationsstufen zu finden; die Verbindung mit der geringsten Menge Sauerstoff heißt dann Oxydul, während die an Sauerstoff reichere Oxyd genannt wird. Die nicht salzfähigen Oxyde sind entweder solche, welche zu wenig Sauerstoff enthalten, um sich mit Säuren verbinden zu können, sich aber bei Aufnahme von noch mehr Sauerstoff in eine Salzbase verwandeln und Suboxyde heißen; oder sie sind solche Oxyde, die zu viel Sauerstoff enthalten, um noch Salzbasen darstellen zu können, durch Verlust von Sauerstoff aber zu Salzbasen werden. Sie heißen Hyperoxyde, Superoxyde. Besitzt ein Metall mehr als zwei Oxydationsgrade, so bezeichnet man diese durch Vorsetzung der griechischen Zahlwörter, z. B. Protoxyd, Deutoxyd, Tritoxyd u. s. w. Einige Hyperoxyde, z. B. Manganhyperoxyd, werden durch Aufnahme von noch mehr Sauerstoff zu wirklichen Säuren. Einige Oxyde, die weniger Sauerstoff enthalten als das Hyperoxyd desselben Stoffes, aber mehr als um Salzbasen bilden zu können, bezeichnet man mit dem Namen Hyperoxydule. Eine von allen diesen Oxyden abweichende, ganz für sich allein stehende Verbindung ist das Wasser.

Die alkalischen Salzbasen, die Alkalien, zu denen außer dem Kali, Natrum und Lithium auch das aus Wasserstoff und Stickstoff bestehende Ammoniak, das flüchtige Alkali, gehört, haben die Eigenschaft, geröthetes Lakmuspapier blau, Curcuma braun oder braunroth, die Rosen und Veilchen aber grün zu färben und die Säuren so vollkommen zu sättigen, daß die aus dieser Verbindung entstehenden Salze (Neutralsalze) auf Pflanzenpigmente keine Wirkung mehr äußern. Sie sind alle in Wasser und Alkohol auflöslich und haben einen laugenhaften urinösen (ammoniakalischen) Geschmack. Dieser laugenhafte Geschmack rührt bei den erstgenannten drei Alkalien, die man auch fixe oder feuerbeständige Alkalien nennt (weil sie erst in starker Glühhitze flüchtig sind), daher, daß sie aus dem Speichel, wenn man sie auf die Zunge bringt, Ammoniak entwickeln. Man sagt daher, ein Körper besitzt einen alkalischen Geschmack, wenn er sich in dieser Hinsicht wie die feuerbeständigen Alkalien verhält. Die fixen Alkalien zerstören in concentrirter Gestalt die Haut, sind daher ätzend und lösen mehrere thierische Substanzen auf. Die alkalischen Erden, zu denen die Kalk-, Baryt- und Strontianerde zu zählen sind, kommen im Geschmack, in den ätzenden Wirkungen, welche sie auf die thierischen Körper, obwohl in geringerm Grade äußern, in der Wirkung auf die Pflanzenfarben und in der Eigenschaft die Säuren vollkommen zu neutralisiren, mit den Alkalien überein, unterscheiden sich aber von diesen hauptsächlich darin, daß ihre kohlensauren Salze in Wasser unlöslich sind und alle alkalische Reaction gänzlich verloren haben, während die Verbindungen der Kohlensäure mit den Alkalien sich leicht im Wasser lösen und noch basische Reactionen zeigen. Die eigentlichen Erden, Thonerde, Süßerde, Alaunerde ꝛc., sind ohne Geschmack, im Wasser unauflöslich, farblos, feuerbeständig, geschmacklos und haben geringere Affinität zu den Säuren als die Alkalien, stumpfen ihre sauren Eigenschaften, insofern sie damit lösliche Verbindun-

Digitized by Google

gen bilden, meistens nicht vollständig ab, und bilden damit farblose Mischungen, die erdigen Mittelsalze. Die Bittererde steht zwischen den alkalischen Erden und den eigentlichen Erden gleichsam mitten inne, indem sie mit den alkalischen Erden gemein hat, die blauen Pflanzenfarben grün zu färben und die Säuren vollkommen zu neutralisiren, mit den eigentlichen Erden aber darin übereinkommt, daß sie geschmacklos und in Wasser nur in äußerst geringer Menge auflöslich ist. Die basisch schweren Metalloxyde bilden mit den Säuren die metallischen Mittelsalze, von denen die im Wasser löslichen meistens sauer reagiren. Diese Oxyde sind zum Theil geschmacklos, zum Theil von scharfem widerlichem Metallgeschmack, in Wasser unlöslich oder kaum löslich.

Zu den Salzbasen gehören auch die erst in der neusten Zeit entdeckten Pflanzenalkaloide (organische Alkalien), die aber nur geringe alkalische Eigenschaften besitzen. Sie färben mehrere blaue Pflanzenfarben grün, sind entweder geschmacklos oder haben einen bittern, scharfen und bitterscharfen Geschmack; in Wasser sind sie größtentheils nur in äußerst geringer Menge löslich, leichter in Alkohol; sie neutralisiren die Säuren nur zum Theil vollständig und bilden meistens in Wasser leichtlösliche Salze.

Sauerstoff und Wasserstoff verbinden sich mit einander, wenn ein Theil des erstern gegen 2 Theile des letztern dem Volumen nach vorhanden sind, unter Einfluß von Licht und Wärme oder Electricität zu Wasser (s. Aqua S. 374). Da dieses Gasgemisch im Momente des Anzündens plötzlich und mit einem großen Knall verbrennt, so hat man es Knallluft genannt. Der Knall ist größer, die Verbindung rascher, je reiner die beiden Gase und je richtiger das quantitative Verhältniß ist; geringer, wenn sie verdünnt, mit andern elastisch flüssigen Stoffen gemengt oder vermischt sind. Der Knall entsteht auf die Weise, daß durch die Vereinigung der Gasarten Wasserdampf erzeugt wird, der, durch die dabei stattfindende große Hitze eine ungemein große Spannung erreichend, einen weit größern Raum einnimmt als die Gase vorher und deshalb, sich einen Ausweg verschaffend und die Luft mit Heftigkeit wegdrückend, die Gefäße zertrümmert, alsbald aber, von der umgebenden kältern Luft abgekühlt, sich condensirt, so daß nun die umgebende Luft mit Heftigkeit in den entstehenden luftleeren Raum hineinstürzt. Da der Wasserdampf sich sogleich condensirt, so ist der Knall des Knallgases viel heftiger, schneidender für das Ohr, als der des Schießpulvers, weil bei der Entzündung des letztern permanente Gase gebildet werden. Verbrennt ein Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas in einem verschlossenen Raum, so daß sich das verbrennende Gas nicht ausdehnen kann, so geschieht nach Döbereiner (Jahrb. d. Ch. u. Phys. 1831. II. 87) die Verbrennung mit einer Lichtentwicklung, die der von brennendem Phosphor ähnlich ist, und die selbst noch blendender wird, wenn das Gas vor der Anzündung mit einem Druck von einigen Atmosphären condensirt war. Die größtmöglichste Condensirung der Wärme ist hier die wesentliche Ursache des Leuchtens der Flamme, allein die Ursache des starken Lichts der meisten Flammen ist, wie Davy zuerst

Digitized by Google

nachgewiesen hat, in dem Glühen von darin befindlichen festen Körpern begründet; man braucht nur einen Platindrath in die Löthrohrflamme einer Alkohollampe zu führen, um sich zu überzeugen, daß ein fester Körper bei einer Temperatur stark leuchtet, bei welcher ein gasförmiger nur so viel leuchtet, daß er eben sichtbar ist. Döbereiner hat auch beobachtet, daß wenn man in eine mit Knallluft gefüllte Glasflasche eine aus Platinschwamm und Thon gemachte kleine Kugel rasch bis mitten in die Flasche einführt, diese durch die Explosion in tausend Stücke zerschmettert wird, daß aber, wenn die Kugel nur ein kurzes Stück weit in den Hals geführt wird, zwar eine Explosion geschieht, die Flasche aber mehrentheils ganz bleibt. — Da beim Verbrennen des Knallgases ein hoher Hitzgrad erzeugt wird, so bedient man sich desselben, es im zusammengedrückten Zustande aus einem eigenen Apparat (dem Neumann'schen Knallgasgebläse) durch eine feine Metallröhre ausströmen lassend und es dann anzündend, zum Schmelzen schwer brennbarer Stoffe. Das Gasgemenge brennt nur an der Mündung derselben und kann wegen starker Erkältung der Röhre nicht in den Behälter zurückschlagen. Um das Verbrennen dieses Gasgemisches ohne Gefahr und bequem zu unternehmen und um die Menge der verbrauchten Gasarten genau zu bestimmen, haben Lavoisier und Meusnier einen zweckmäßigen Apparat erfunden, den sie Gazometer genannt haben. Erman machte die Beobachtung, daß ein feiner, spiralförmig gewundener Platindrath, bis zu 50° erhitzt, in einem langsamen Strom von Wasserstoffgas glühend wird und das Gas entzündet. Döbereiner zeigte dann, daß fein zertheiltes Platin in Berührung mit Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft glühend wird, so daß sich der Wasserstoffgasstrom daran entzündet. Es findet nehmlich innerhalb der Poren des Platinschwamms eine Verbindung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu Wasser statt, sowohl ohne Lichterscheinung als auch mit Glühen, wenn die Vereinigung schnell geschieht. Um jedoch bei dem Knallgas einer zu heftigen Wirkung vorzubeugen und die Wasserbildung allmählig einzuleiten, so daß kein Erglühen des Platinschwamms eintritt, menge man einen Theil Platinschwamm mit 4 Theilen sandhaltigem Thon, forme daraus, unter Zusatz von Wasser, eine Kugel, in welche man einen dünnen Drath von Eisen oder Platin befestigt, trockne sie und glühe sie vor dem Gebrauch gelind aus. Man lasse darauf die Kugel in das Gasgemenge hinabsteigen und ziehe sie, wenn die Verbindung erfolgt ist, mittelst des Draths wieder heraus.

Der Sauerstoff kann sich mit dem Wasserstoff auch in dem Verhältniß verbinden, daß das Produkt aus gleichen Atomen Sauerstoff und Wasserstoff besteht. Diese Verbindung ist das Wasserstoffhyperoxyd oder oxydirte Wasser, welches zuerst von Thenard dargestellt worden ist. Die Darstellung desselben ist aber äußerst weitläuftig und mühsam und findet sich ausführlich in Gilberts Annalen 1820. Schweig. Journ. B. 24. S. 260 und Gmelins Chemie 1. B. 1827. S. 235 mitgetheilt. Geiger (Handb. der Pharmacie 5te Aufl. 1837. S. 211) beschreibt solche folgendermassen: Man reibe Baryumhyperoxyd mit wenig Wasser zu einem Brei

Digitized by Google

an und trage es in kleinen Portionen in sehr verdünnte wässerige Salzsäure, die mit einer kaltmachenden Mischung umgeben ist; die Auflösung erfolgt ohne Aufbrausen. Man schlage den Baryt mit verdünnter Schwefelsäure nieder, trage wieder Baryumhyperoxyd hinzu, und fälle den Baryt vorsichtig mit Schwefelsäure. Durch Filtriren und Pressen des Rückstandes sondere man den Schwerspath von der Flüssigkeit, fahre mit Zusatz von Baryumhyperoxyd, Abscheidung durch Schwefelsäure u. s. w., wie angegeben worden ist, noch 4—6 Mal, überhaupt so lange fort, als sich Baryumhyperoxyd in der Flüssigkeit ohne Brausen auflöst. Die salzsäurehaltige Flüssigkeit wird mit schwefelsaurem Silberoxyd versetzt, bis alle Salzsäure ausgeschieden ist. Man befreie die Flüssigkeit durch Filtriren und Pressen von dem erzeugten Hornsilber und setze derselben so lange in Wasser gelöschten Baryt zu, bis alle Schwefelsäure abgeschieden ist. Das Filtrat ist jetzt eine Verbindung von Wasser und Sauerstoff. (Weit bequemer ist die Darstellung nach Pelouze mit Flußsäure, Fluorsiliciumwasserstoffsäure oder Phosphorsäure. Man trägt in diese verdünnten Säuren bei sehr niedriger Temperatur feinzerriebenes Baryumhyperoxyd; es entsteht Fluorbaryum, Fluorsiliciumbaryum oder phosphorsaurer Baryt, welche Verbindungen im Wasser nicht löslich sind. Wenn die Sättigung sehr vorsichtig geschieht, so darf die Flüssigkeit weder Baryt noch eine dieser Säuren enthalten.) Um davon so viel als möglich noch Wasser zu entfernen, wird es unter der Luftpumpe in einem offenen Gefäße neben einer Schale Vitriolöl durch Evacuiren verdunstet, bis sich Sauerstoffgas zu entwickeln anfängt. Hierbei ist die größte Vorsicht nöthig, die Mischung muß beständig möglichst kalt gehalten, und besonders darauf gesehen werden, daß keine überschüssige Base in der Flüssigkeit sey, scheiden sich nach dem Filtriren und Saturiren beim Abdunsten braune Flocken, Eisenoxyd und Manganoxyd u. s. w. aus, welches auch bei möglichst reinem Baryt der Fall ist, so müssen diese sogleich durch Ablagern und Filtriren entfernt werden. Thenard (Ann. de Ch. et de Ph. L. 80) bemerkt, daß die große Schwierigkeit, die bei der Bereitung des Wasserstoffhyperoxyds entsteht, daß bei dem Concentriren eine Portion Manganoxyd abgeschieden wird und die Entwicklung von Sauerstoffgas veranlaßt, vermieden werden kann, wenn man noch der letzten Sättigung mit Baryumhyperoxyd 2 bis 3 PC. vom Gewicht des letztern Phosphorsäure zusetzt, die man nachher mit ein wenig Baryumhyperoxyd wieder abscheidet. Es bildet sich dann ein flockiger Niederschlag von Kieselerde mit phosphorsaurem Manganoxyd, Eisenoxyd und Thonerde, die mit Leichtigkeit durch Leinen abzuseihen sind. Übrigens ist es gut, nach Zersetzung des in der Flüssigkeit aufgelösten Chlorbaryums mit schwefelsaurem Silberoxyd die Flüssigkeit mit ganz wenig Schwefelsäure sauer zu halten, weil sie dann während der Verdunstung weniger zur Zersetzung geneigt wird. Will man dann die Schwefelsäure weg haben, so kann dieß mit einigen Tropfen Barytwasser geschehen. Möglichst concentrirt enthält das Wasser nach Thenard sein 475faches Volumen Sauerstoffgas. Kirchner (s. B. Rep. 3 B. S. 327) hat die Darstellung des Wasserstoffhyperoxyds nicht wie The-

Digitized by Google

nard auf synthetischem Wege, sondern auf analytischem d. h. durch Abscheidung eines Äquivalentes Wasserstoffs aus dem Wasser, bewerkstelligt. Der passendste Stoff zu diesem Zweck ist das Chlor, welches, in Wasser gebracht und der Einwirkung des Lichts entzogen, sich mit 1 Äquivalente Wasserstoff verbindet und Wasserstoffhyperoxyd zurückläßt. Man versieht eine durch einen weichen Firniß so luftdicht als möglich gemachte große Schweinsblase mit einer Glasröhre, die sich durch einen Hahn öffnen und schließen läßt, treibt die atmosphärische Luft heraus und füllt sie dann mit reinem, völlig trocknem Chlorgas, gießt drei Unzen destillirtes Wasser hinein, schließt den Hahn ab, bringt die Blase an einen dunklen Ort und hält sie so kalt als möglich. Die Blase sinkt allmählig zusammen. Wenn nach einigen Tagen das Zusammensinken sich nicht vermehrt, öffnet man die Blase und filtrirt die Flüssigkeit in der Kälte (die aber nicht besonders groß zu seyn braucht) möglichst schnell durch Leinenzeug. Die Flüssigkeit, welche nunmehr beiläufig 75 bis 80 Volumina Chlorgas verschluckt hat, besteht jetzt aus Salzsäure, Wasserstoffhyperoxyd und Wasser, und die daneben befindliche Luft ist Salzsäuregas. Man entfernt die Salzsäure mit der oben bemerkten Vorsicht durch reines, schwefelsaures Silberoxyd, und nach dieser die Schwefelsäure durch reines Barytwasser, filtrirt, bringt die Flüssigkeit wieder in die Blase zurück, nachdem man sie, um Zersetzung durch die thierische Blase zu vermeiden, mit etwas Salzsäure versetzt hat, und behandelt sie noch einmal auf die vorige Weise mit Chlor. Das Gas wird jetzt weit langsamer absorbirt und nach Absorption von noch etwa 70 Vol. ist die völlige Sättigung eingetreten. Man behandelt nun die Flüssigkeit wie vorhin mit schwefels. Silber und mit Barytwasser, jedoch so, daß noch ziemlich stark saure Reaction zurückbleibt, filtrirt nochmals und concentrirt unter der Luftpumpe. Das auf diese Weise dargestellte Wasserstoffhyperoxyd hat alle Eigenschaften des Thenard'schen. In Folge dieser Zersetzung sieht Kirchner das Wasser als aus 1 At. Wasserstoffhyperoxyd und 1 At. Wasserstoff bestehend an.

Die Eigenschaften des oxydirten Wassers sind sehr ausgezeichnet. Es ist tropfbar, farblos, durchsichtig, von Syrupsdicke und 1,453 sp. Gewicht. Nach Thenard ist es ohne Geruch, nach Berzelius hat es aber einen widerlichen Geruch, dem Bleichwasser ähnlich und einen eckelerregenden, bitterherben Geschmack. Es bleicht und zerstört alle Pflanzenfarben, dient daher als ein vorzügliches Mittel, Flecken in Zeug und Papier zu tilgen. Auf die Oberhaut gebracht, macht es einen weißen Fleck und erregt eine stechende Empfindung, welche Erscheinungen bald vorübergehend sind. Das oxydirte Wasser ist überaus leicht zersetzbar, indem der Wasserstoff das zweite M. G. Sauerstoff sehr lose gebunden enthält; die geringste Veranlassung reicht oft hin, dieses zweite Mischungsgewicht Sauerstoff plötzlich, oft mit großer, ein lebhaftes Aufbrausen oder eine Explosion verursachender Schnelligkeit und Wärmeentwicklung und oft sogar mit im Dunkeln zu bemerkender Lichtentwicklung, entweichen zu machen. Wird es erhitzt, so entweicht der Sauerstoff unter Aufbrausen. Bringt man Kohle oder mehrere Metalle, als Platin,

Digitized by Google

Silber ꝛc., auch Metalloxyde, basische und Hyperoxyde, z. B. Braunstein, damit in Berührung, so entweicht der Sauerstoff plötzlich. Auch mehrere Salze, wie kohlensaures Natrum, Kochsalz, Salmiak, Zinkvitriol, Quecksilberoxydulsalpeter und Silberoxyd u. s. w. wirken zerlegend darauf ein. Am heftigsten wirkt unter allen Körpern das Silberoxyd; dieses bewirkt die Zersetzung der concentrirten Verbindung unter der heftigsten Explosion, wobei das Silberoxyd selbst seinen Sauerstoff verliert und das Silber reducirt wird; auch andere Metalloxyde, z. B. Platinoxyd, Goldoxyd, Quecksilberoxyd werden durch das oxydirte Wasser reducirt. Kohle, Silber, Gold, Platin und mehrere andere Metalle entwickeln aus dem oxydirten Wasser Sauerstoffgas, ohne eine Veränderung dabei zu erleiden. Andere Körper, wie Selen, Kalium, Arsen, mehrere Schwefelmetalle u. s. w. werden hiebei oxydirt. Der thierische Faserstoff und andere thierische Theile zerlegen ebenfalls das oxydirte Wasser, ohne daß sie selbst dabei eine Veränderung erleiden. Dagegen zeigen sich Antimon, Tellur, Zinn und Eisen, Alaunerde, Kieselerde ꝛc. ohne zersetzende Wirkung auf dasselbe. Eine Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung ist zur Zeit nicht möglich. — Das Wasserstoffhyperoxyd ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar und hält im verdünnten Zustande den Sauerstoff fester gebunden. Aus diesem Gemenge gefriert in der Kälte ein Theil des Wassers heraus und die Zersetzungen erfolgen damit minder heftig, als wie bei dem reinen Hyperoxyde, nie mit Lichtentwicklung, meistens mit keiner Wärmeentwicklung verbunden, und sind auch nicht so schnell beendigt. Mit Säuren verbindet sich das Wasserstoffhyperoxyd und ist in diesen Verbindungen ebenfalls weit weniger zersetzbar; bei der Neutralisation dieser mit Wasserstoffhyperoxyd verbundenen Säuren mit einem Alkali tritt die vorige leichte Zersetzbarkeit wieder ein. In diesen mit Wasserstoffhyperoxyd verbundenen Säuren lösen sich mehrere Metalle ruhig auf, indem sie den Sauerstoff des Hyperoxyds aufnehmen, dasselbe dadurch in Wasser verwandeln, und sich im oxydirten Zustande mit den Säuren vereinigen. Braunstein, welcher bei seiner zersetzenden Einwirkung auf reines Wasserstoffhyperoxyd keine Veränderung erleidet, entwickelt, wenn demselben Schwefelsäure, Salzs. oder Salpetersäure beigemischt ist, so viel Sauerstoff, daß er zu Manganoxydul reducirt wird, und löst sich als solches in den Säuren auf.

Es leidet wohl keinen Zweifel, daß das Wasserstoffhyperoxyd ein wirksames Arzneimittel seyn muß und vielleicht, da seine Bereitung jetzt durch **Kirchner** vereinfacht ist, bald in den Arzneischatz aufgenommen werden wird.

Das Wasserstoffgas verbindet sich zwar mit dem Wasser in geringer Menge, allein der Wasserstoff entweicht daraus sehr leicht wieder. Nach **Kastner** (**Berl. Jahrb. 1820. 472**) soll jedoch, durch wiederholtes Sättigen des Wassers mit Hydrothionsäure in der Kälte und Entziehen des Schwefels aus demselben mittelst verschiedener Metalle, ein Wasserstoffsuboxyd dargestellt werden können.

Ritter betrachtete, wie schon Seite **381** erwähnt worden ist, den Sauerstoff nicht als einen einfachen Körper, sondern aus Wasser mit + Elec-

Digitized by Google

tricität bestehend. Offenbar entstehen bei der Wirkung des Galvanismus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, aus dem Wasser, durch Wirkung der entgegengesetzten Electricitäten, da die beiden Electr. an beiden Polen der Volta'schen Säule im Verhältniß der Gaserzeugung gemindert werden. Bringt man nach Davy (s. Elemente des chemischen Theils der Naturwissenschaft übers. von Wolf S. 151) einige wenige Kügelchen Quecksilber in ein Gefäß, das mit gewöhnlichem Brunnenwasser, oder einem Wasser, das eine geringe Menge salziger Beimischung enthält, angefüllt ist, und stellt in das Gefäß Dräthe aus einer Batterie von Doppelplatten, die nicht sehr stark geladen sind, einander gegenüber, so daß sie den Boden erreichen, so wird in dem Augenblick, da der Kreis geschlossen wird, das Quecksilber in heftige Bewegung gesetzt werden, jedes Kügelchen sich nach dem positiven Pol zu verlängern, allein die kreisförmige Bewegung an dem Theile, welcher dem negativen Pole entgegengesetzt ist, behalten. An diesem Theile, welcher positiv ist, wird Oxyd gebildet werden, allein an dem negativen Theile wird sich kein Wasserstoffgas entwickeln, und das Oxyd wird in raschem Laufe von dem positiven zu dem negativen Pole hingeführt werden. So lange, als sich kein Wasserstoffgas entwickelt, ist das Kügelchen in steter Bewegung, und ein Strom von Oxyd fließt mit großer Schnelligkeit von der positiven nach der negativen Fläche hin, und die negativen Flächen des Quecksilbers nähern sich schnell den positiven, welche in Ruhe sind. Wird das leitende Vermögen des Wassers durch Zusatz einer größern Menge salziger Beimischungen erhöht, oder die Ladung der Batterie verstärkt, so wird sich Wasserstoffgas an dem negativen Pol entwickeln, und in dem Augenblicke, in welchem sich dieses ereignet, werden die Kügelchen stationär, gleichsam, als wenn eben die Kraft, welche dem Quecksilber Bewegung ertheilte, durch die Entwicklung von Wasserstoffgas neutralisirt, oder zu derselben verwendet würde. Davy überzeugte sich durch viele Versuche, daß hierbei zwar Oxyd gebildet werde, daß aber keine Verbindung zu entdecken war, in welcher der Wasserstoff als Bestandtheil hätte eingehen können. Nach diesen Versuchen scheint also das Wasser die ponderable Basis sowohl des Wasserstoffs, als des Sauerstoffs auszumachen. Da jedoch in allen andern Fällen sich Sauerstoff und Wasserstoff als Formen von Materie zeigen, von denen sich die eine keineswegs in die andere verwandeln läßt, und kein anderes Beispiel bekannt ist, daß sich einer dieser Stoffe aus dem Wasser darstellen lasse, ohne daß sich der andere, entweder in der verhältnißmäßigen Menge mit entwickelt, oder ein Produkt gebildet werde, von welchem man ihn als Bestandtheil annehmen kann, so darf jene Meinung, die unsere bisherigen Ansichten so ganz über den Haufen stoßen würde, nicht zu rasch angenommen werden (s. auch oben S. 380).

Ein Gemenge von 21 Sauerstoff und 79 Stickstoff dem Raume nach oder 23,3 Sauerstoff und 76,7 Stickstoff dem Gewichte nach, macht den Hauptbestandtheil der atmosphärischen Luft aus. Außer diesen beiden Gasarten enthält die atmosphärische Luft stets noch Wasserdunst und kohlen-

Digitized by Google

saures Gas, vielleicht auch kleine Antheile von Wasserstoffgas. Sie kann auch noch andere zufällige Nebenbestandtheile enthalten, und ist überhaupt eine Mischung aller derjenigen Stoffe, welche bei der Temperatur, in welcher wir leben, und dem Drucke, welchen die atmosphärische Luft ausübt, einen elastischen Zustand annehmen und von der Luft aufgelöst werden können. Man findet daher in der Luft über Sümpfen und in den Kohlenbergwerken Kohlenwasserstoffgas, über Schwefelquellen Schwefelwasserstoffgas, am und über dem Meere, den Salzseen (durch Zersetzung von salzsaurer Bittererde entstanden) salzsaures Gas, über blüthenreichen Gegenden ätherische Öldämpfe, Ausdunstungen von Thieren und Pflanzen, Miasmen und dergl., die letzteren jedoch in so geringer Menge, daß sie die bekannten Wirkungen auf die Sinne und auf den Organismus hervorbringen, ohne aber durch ein chemisches Reagens entdeckt werden zu können; endlich hat man in der Nähe von Bergwerken auch Spuren von Metallen in der Luft angetroffen. — Die Erdkugel ist in die atmosphärische Luft wie in ein Meer getaucht, welches sie in einer Höhe von etwa zwölf Meilen umgibt, durch Wärme und Kälte leicht afficirt wird, und daher in einer steten Bewegung ist. Von ihrer Dichtigkeit, ihrer Elasticität, ihrem Gewicht und der Beschaffenheit ihrer Gemengtheile hängen die mannigfaltigsten Erscheinungen und Wirkungen auf der Oberfläche der Erde ab; sie bedingt zunächst unser Leben, so wie das Leben der Thiere und Pflanzen. Zuweilen verändert sie ihre Form; manchmal plötzlich, manchmal minder schnell. Geschieht dieß auf einer großen Strecke, so erzeugen sich Orkane. Die atmosphärische Luft ist durchsichtig und farblos (nur in größeren Massen erscheint sie durch Lichtbrechung uns blau), geruch- und geschmacklos, zusammendrückbar und vollkommen elastisch und ausdehnsam. Nach Perkins wäre sie jedoch nicht permanent elastisch, denn bei einer, 1200 Atm. gleichkommenden Zusammendrückung soll sie sich in eine schöne, durchsichtige, tropfbare Flüssigkeit verwandeln. Ihr specifisches Gewicht wird gleich 1,000 gesetzt und dient als Einheit zur Vergleichung der spec. Gew. aller übrigen gasförmigen Körper. Ein Liter wiegt bei 0° und 28″ B. 1,2991 Gramm, und ein K. Zoll 0,4681 Gramm; die atmosphärische Luft ist daher über 770 Mal leichter als Wasser. Der Druck, den sie auf die Oberfläche der Erde ausübt, ist im Mittel dem Druck einer Quecksilbersäule von 28 Zoll Höhe gleich; nur ist dieser Luftdruck nach der Verschiedenheit der Höhe des Orts auf der Erde und bei derselben Höhe nach dem Wechsel der Spannkraft der Luft veränderlich. Durch ihn dringt sie entweder selbst, oder tropfbare Flüssigkeiten durch sie in solche Räume, die ihrem Druck keinen gleich starken Gegendruck entgegenzusetzen im Stande sind, so lange ein, bis das Gleichgewicht zwischen beiden hergestellt ist. Der Druck der Atmosphäre hat auf den Aggregatzustand der Körper großen Einfluß. So würden bei einem geringern Luftdruck die Ätherarten einen elastischen Zustand annehmen; so sieden die Flüssigkeiten nur bei einem bestimmten Druck der Luft bei einer bestimmten Temperatur; letztere ändert sich, so wie jener vermehrt oder vermindert wird. Wärme dehnt die atmosphärische Luft (und jede andere ela-

Digitized by Google

stische Flüssigkeit) aus; auch Wasserdampf, so wie der Dampf jeder andern verdampfbaren Flüssigkeit vergrößert ihr Volumen; die Ausdehnung ist um so größer, je höher die Temperatur des Dampf ausgebenden Wassers oder die Temperatur des Dampfes ist. Bei Destillationen hat man daher dafür zu sorgen, daß die in dem Destillirapparat vorhandene Luft sich ausdehnen, d. h. entweichen könne, wenn ihre expansive Elasticität durch die Wärme und das Auftreten von Dämpfen gesteigert wird. Die atmosphärische Luft zeigt die chemischen Eigenschaften des mit Stickgas verdünnten Sauerstoffgases. Sie dient zum Athmen und dadurch zur Unterhaltung des Lebens der Thiere, wobei ein Theil ihres Sauerstoffs verschwindet und ein gleiches Volumen kohlensaures Gas an seine Stelle tritt. Brennbare Körper brennen in ihr, dieselben Veränderungen (Oxydation) erleidend, wie beim Verbrennen im Sauerstoffgas, nur daß alle Oxydationen, und so auch alle Verbrennungen viel langsamer und schwächer darin geschehen, als im Sauerstoffgas. Läßt man in eingeschlossener atmosphärischer Luft brennbare Körper verbrennen, oder Thiere lange genug athmen, so wird nach und nach der größte Theil des Sauerstoffgases mit anderer Materie verbunden und die Luft hört dann auf, ferner das Verbrennen und die Respiration zu unterhalten; daher das endliche Verlöschen des Feuers und brennender Körper, das Ersticken der Menschen und Thiere und das Absterben der Pflanzen in geschlossenen, vor dem Zutritt der äußern Luft geschützten, Räumen. Ohne Zweifel ist es sehr zweckmäßig, daß die atmosphärische Luft nicht bloß aus Sauerstoffgas besteht. Die Verbrennungsprocesse würden sonst mit zu großer Schnelligkeit geschehen und das Athmen den thierischen Organismus zu heftig erregen, die Reizbarkeit desselben zu stark erhöhen und dadurch ein zwar stärkeres, aber auch schneller die Kraft des Organismus verzehrendes Leben bewirken. Daher die gelinde Wirkung des mit Stickstoff verdünnten Sauerstoffs dem Organismus so zuträglich ist.

Das relative Verhältniß des Sauerstoffs und Stickstoffs der atmosphärischen Luft ist überall constant, in allen Ländern der alten und neuen Welt, auf den höchsten Gebirgen und in den tiefsten Thälern, unter allen Zonen, zu allen Jahres- und Tageszeiten, in der freien Atmosphäre wie in Zimmern und sonstigen Räumen, die mit der Luft in Verbindung stehen. Humboldt und Gay-Lussac fanden die atmosphärische Luft im Theater, 4 Stunden nach der Versammlung einer großen Menge von Zuschauern untersucht, von demselben Gehalt wie außerdem auch. Wenn gleich durch das Athmen der Menschen und Thiere, durch das Brennen der Lichter, Lampen u. s. w. der Luft in abgeschlossenen Räumen in jedem Augenblicke Sauerstoffgas entzogen wird, so vermindert es sich darin dennoch nicht, wenn nur die Räume nicht vollkommen luftdicht verschlossen sind. Wenn auch die Fenster und Thüren in unsern Wohnungen dicht verschlossen werden, gibt es doch noch immer feinere und gröbere Spalten, Öffnungen und Poren genug, durch welche ein steter Zufluß von frischer Luft und Abfluß der warmen, ausgedehnten Luft der Zimmer statt finden kann, um so mehr, wenn man Thüren

Digitized by Google

und Fenster mitunter öffnet. Indessen ist es eben so richtig, daß durch das Beisammenseyn und Athmen vieler Menschen, durch das Brennen vieler Lichter, Lampen u. s. w. Kohlensäure und anderweitige nachtheilige Ausdunstungen in der Luft eines bestimmten Raumes sich übermäßig anhäufen, und dieselbe so verderben können, daß sie für die darin lebenden Personen verderblich wird. Seguin hat Luft aus Sälen in Hospitälern, welche 12 Stunden lang verschlossen waren, untersucht, und sie fast ebenso sauerstoffreich gefunden, als gewöhnliche Luft, wiewohl sie einen unerträglichen, faulen Geruch verbreitete. Nach Westrumb dagegen (Zusätze zu seinem Handb. der Apothekerk. 1815. S. 49) ist dieß aber nicht der Fall mit engen Räumen, wo Hunderte neben einander eingesperrt und angehäuft sind, nicht Stunden, sondern Tage, Wochen, Monate mit und neben einander wohnen, und Alles dort verrichten müssen. Er untersuchte Luft in Casernen, wo Tausende von Menschen dicht gepreßt hausten, in Stockhäusern, wo Hunderte dicht gepreßt neben einander lebten, waren und webten und fand sie zum Erstaunen sehr verdorben. Ist eingeschlossene Luft durch Athmen oder durch Verbrennen brennbarer Stoffe darin, so sehr desoxydirt (verdorben) worden, daß sie zu diesen Processen untauglich geworden ist, so muß sie aus dem Raume entfernt und durch frische Luft ersetzt werden, indem man den geschlossenen Raum öffnet und mit der äußern Luft in Gemeinschaft setzt. Ebenso verfährt man mit Luft, welche mit schädlichen Gasarten oder Dämpfen geschwängert ist, die Krankheiten hervorbringen können. Saure Gasarten können aus der Luft durch Alkalien, und alkalische Dämpfe, z. B. Ammoniak, durch flüchtige Säuren entfernt werden. Zur Zerstörung der in eingeschlossener und freier Luft vorhandenen Miasmen und stinkenden Effluvien von faulenden, organischen Körpern dienen vorzüglich Räucherungen von Chlor, Salpetersäure, Essigsäure und Salzsäure. Man läßt diese Stoffe gasförmig auftreten und in der zu reinigenden Luft sich verbreiten. Nach Döbereiner (s. Schweig. Journ. f. Ch. B. 10. S. 272) reinigt auch frisch ausgeglühte Holzkohle, auf Drathsieben ausgebreitet, die mit riechenden Dämpfen erfüllte Luft und absorbirt wahrscheinlich auch die Miasmen. Man stellt die Kohle in die kälteste Ecke des Zimmers, wo die kalte Wand die Luft immer abkühlt und sie dadurch in abwärts strömende Bewegung versetzt, oder man hängt das mit Kohlen gefüllte Sieb über einem geheizten Ofen auf, damit die warme, aufwärts strömende Luft die Kohle berühre. Im gemeinen Leben gibt es eine Menge angewendeter Rauchmittel, die, wenn sie durch Verbrennen die Luft verderben, oft wohl mehr schädlich wie nützlich sind, dahin gehört das Verbrennen des Schießpulvers in eingeschlossener Luft; das Verbrennen des Bernsteins auf Kohlfeuern ꝛc.

Da die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft beständig dieselbe bleibt, so ist es einleuchtend, daß es einige Processe in der Natur geben müsse, durch welche eine Menge Sauerstoff, die der, welche verzehrt wurde, gleich ist, wieder hervorgebracht wird. Diese Processe der Natur sind aber noch mit einem dichten Schleier bedeckt. Eine Erneuerung des Sauerstoffs scheint

Digitized by Google

durch die Vegetation hervorgebracht zu werden, indem gesunde Pflanzen, welche im Sonnenschein einer Luft, die kohlensaures Gas beigemengt enthält, ausgesetzt werden, dieses zerstören und Sauerstoffgas entwickeln. Die Hauptquelle des sich erzeugenden Sauerstoffs ist jedoch wahrscheinlich das Wasser, welches durch Einfluß der Electricität in Sauerstoffgas verwandelt wird.

Um die Menge des Sauerstoffs in der Luft zu bestimmen, bedient man sich der Eudiometer, Luftgütemesser genannt; die Trennung geschieht durch solche Substanzen, welche sich mit dem Sauerstoffgas verbinden und Stickgas zurücklassen. Solche eudiometrische Substanzen sind Wasserstoffgas, Salpetergas, Phosphor, Schwefelleber u. a. m. Das Volta'sche Eudiometer, worin Wasserstoffgas, durch Verbrennen mit dem Sauerstoffgase, den Antheil des letztern nachweist, gehört zu den besten. Es beruht auf dem Vermögen des Wasserstoffgas, mit Sauerstoffgas in dem Verhältniß wie **2 : 1**, dem Volumen nach, zu verbrennen. Man bringe in die Verbrennungsröhre des Eudiometers etwa $\frac{1}{10}$ des Raumes Wasserstoffgas, füge dann eben so viel von der zu prüfenden Luft zu und lasse den Funken einer kleinen Leidner Flasche durchschlagen. Nach dem Abkühlen dividire man die absorbirte Menge mit **3** und der Quotient wird die Menge des Sauerstoffgases angeben, welches vorhanden war. Die Verbrennungsröhre kann sogleich die Messungsröhre vertreten. Oder man fülle eine in **1000** Theile abgetheilte Glasröhre mit der zu prüfenden Luft, tauge sie in eine Schwefelleberlösung und lasse sie damit so lange stehen, bis sich das Volumen der Luft nicht mehr verändert. Die Größe der Raumverminderung drückt die Volummenge des vorhanden gewesenen Sauerstoffgases unmittelbar aus. **Theod. de Saussure** (s. Ph. C. B. **1836**. S. **576**) ermittelte den Sauerstoffgehalt der atm. Luft durch 3stündiges Schütteln derselben mit Bleigranalien, welche den Sauerstoff absorbiren. Wasser, welches in sehr großer Menge von der Oberfläche der Erde verdampft, findet sich stets in der Atmosphäre aufgelöst und es ist wahrscheinlich, daß es sich als Dampf in derselben befindet. So lange das Wasser noch als Dampf in der atmosphärischen Luft schwebt, wird seine Gegenwart durch solche Substanzen angezeigt, welche eine starke Anziehung zum Wasser haben. Solche Substanzen heißen hygrometrische. Sie zeigen die Menge des verschluckten Wassers entweder durch Zunahme an Gewicht an, wie kohlensaures Kali, Chlorcalcium, oder durch Veränderung ihrer Dimension, wie Saiten, Federkiele, Haare ꝛc. Das Verhältniß des Wassers in der atmosphärischen Luft ist sehr veränderlich, im Durchschnitte soll es ungefähr **0,01** vom Gewichte der ganzen Atmosphäre betragen. Durch Abkühlung wird es zum Theil zu tropfbarem Wasser, Schnee oder Eis verdichtet, welches vermöge seiner größeren spec. Schwere wieder auf die Oberfläche der Erde herabfällt. Soll die Luft vom Wasser befreit, ausgetrocknet werden, so läßt man sie in einer mit Quecksilber abgesperrten Glocke einige Zeit mit frisch ausgeglühtem Chlorcalcium in Berührung. Indessen gibt es sowohl im Winter als im Sommer, in kälterer und wärmerer Temperatur, heitere Witterung, in denen die Atmosphäre mehrere Wochen lang nicht allein

Digitized by Google

wenig oder gar keine Wolken und Nebel, sondern auch gegen hygrometrische Substanzen sich sehr trocken zeigt, und zu andern Zeiten trübe Witterung, in denen auch mehrere Wochen lang fortdauernd Nebel oder Wolken erscheinen, auch in Regen übergehen. Die Entstehung der Wolken und des Regens ist daher nicht bloß der umgekehrte Proceß der Ausdunstung, sondern das Wasser muß durch eine gewisse Wirkung in der Atmosphäre in einen Zustand gerathen können, in welchem es aufhört Wasserdunst zu seyn, daher es dann durch Kälte nicht mehr niedergeschlagen wird und für die hygrometrischen Substanzen verschwindet. — Das kohlensaure Gas hat man bisher noch in jeder atmosphärischen Luft, selbst in der vom Montblanc mitgebrachten gefunden, nur über der Ostsee in der Nähe von Dobberan fand A. Vogel kaum Spuren davon; ihr Verhältniß ist aber sehr veränderlich. Man findet dasselbe, wenn man in einem Ballon ein genau abgemessenes Volum atmosphärischer Luft mit Barytwasser schüttelt, wobei sich kohlensaurer Baryt bildet; man sammelt denselben auf ein Filtrum, trocknet und wiegt ihn, und berechnet daraus die Menge der Kohlensäure. Humboldt schätzt den Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäure auf 0,005 bis 0,018. Nach Saussure ist sie im Freien sehr unbeträchtlich, etwas größer im Sommer als im Winter, und in tiefen Gegenden in größerer Menge anzutreffen als in höhern. Diese Gasart wird durch manche Processe täglich erzeugt. Sie entwickelt sich aus der Erde durch Feuer im Innern, wo Steinkohlenflötze brennen; aus Mineralwässern und Luftvulkanen, so wie sie durch das Athmen der Menschen und Thiere und durch Verbrennungsprocesse auf der Erde gebildet wird. Die fallenden atmosphärischen Wässer reinigen die Luft wieder von Kohlensäure, so wie dieses auch durch die Bewegung der Meere und Flüsse und durch die Vegetation geschieht. Noch haben mehrere Naturforscher das Wasserstoffgas zu den Bestandtheilen der atmosphärischen Luft gezählt. Nach Humboldt und Gay-Lussac, welche das Wasserstoffgas in der atmosphärischen Luft nicht aufzufinden vermochten, kann dasselbe auf keinen Fall über 0,003 betragen. Gewisse Erscheinungen lassen aber das Aufsteigen desselben vermuthen, sowohl im reinen Zustande als in Verbindung mit Kohle und Schwefel. In den höhern Regionen bilden diese Gase sodann, wenn sie durch elektrische Materie entzündet werden, sehr wahrscheinlich manche feurige Meteore.

Man kann die atmosphärische Luft nicht als eine chemische Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff ansehen, da ihr alle Charaktere einer festen und selbst einer losern chemischen Verbindung fehlen. Macht man ein künstliches Gemenge aus beiden Gasarten in dem Verhältniß, wie solche in der atmosphärischen Luft enthalten sind, so besitzt es alle Eigenschaften derselben.

Pastac. Pasten.

Die Pasten sind zähe, klebende Massen, deren Hauptbestandtheil Zucker und Gummi oder Schleim ausmachen. Man hat mehrere dergleichen Arznei-

Digitized by Google

mittel in den Apotheken eingeführt, von denen nachstehende jetzt noch im Gebrauch sind.

1.) **Pasta Althaeae, Lederzucker.** Zur Bereitung dieser Paste werden 4 Unzen geschälte, kleingeschnittene Eibischwurzeln mit 8 Pfund kochendem Wasser eine Nacht hindurch infundirt, die Flüssigkeit dann durch ein flanellenes Tuch gegossen und in dem Durchgegossenen, nachdem es zuvor in einem blanken kupfernen Kessel auf Kohlenfeuer gesetzt worden, 2 Pfund ganz weißes ausgelesenes Mimosengummi (Gum. arabic. alb.) und ebenso viel feiner weißer Zucker, unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel, aufgelöst. Hat sich die Auflösung durch Absetzenlassen und Klarabgießen gereinigt, so wird sie in den zuvor gereinigten Kessel zurückgeschüttet und bei gelindem Feuer unter beständigem starken Rühren mit dem hölzernen Spatel bis zur Honigdicke, oder so weit abgedampft, bis sie zähe wird, und wenn man etwas davon herausnimmt, nicht mehr stark an den Fingern haftet. Dann mischt man bei fortgesetztem Umrühren das zu Schaum geschlagene Weiße von 15—20 frischen Eyern und etwas Pomeranzenblüthenwasser (2 Unzen) hinzu, hält das Gefäß noch etwas über dem Feuer und gießt die Masse, sobald sie nicht mehr an der Oberhand klebt oder bis ein klein wenig davon herausgenommen, nicht mehr von dem bewegten Spatel abfließt, in Papierkapseln aus und trocknet sie, die Kapseln gut bedeckend, an einem bleibend warmen Orte aus, wo aber anfangs die Wärme nicht zu schwach seyn darf, indem sonst die lockere Paste zusammenfallen würde. Nach hinlänglichem Austrocknen kehrt man die, die Paste enthaltenden Papierkapseln um, befeuchtet sie von außen mittelst eines Waschschwamms mit warmem Wasser und zieht das Papier so, wie es sich löst, von der Paste ab. Sie wird darauf, in länglichte Stückchen zerschnitten, an einem nicht feuchten Ort aufgehoben. Ist die Paste gut gerathen, so ist sie schneeweiß, leicht und locker, wie Leder biegsam, auf dem durch schnelles Biegen bewirkten Bruch ein schwammiges Ansehen zeigend, und besitzt einen rein süßlich schleimigen Geschmack. Die Papierkapseln vor dem Eingießen der Paste mit Stärkmehl zu bestreuen, ist unnöthig, und der Schönheit derselben nachtheilig, da sie dadurch auf der untern Fläche eine runzliche und gleichsam wie mit einer lederartigen Haut überzogene Beschaffenheit erhält. Einige rühren die mit Eiweiß gemengte Paste noch eine Zeitlang auf dem Feuer, gießen sie auf ein mit Stärkmehl bestreutes Brett und rollen sie zu dünnen Stücken aus; sie verliert aber hiebei ihre lockere Beschaffenheit, wird mehr zähe, lederartig. Da der Eibischaufguß der Paste zuweilen eine gelbliche Farbe mittheilt, so wird dieselbe jetzt ohne jenen Aufguß bereitet. Man löst das Gummi zuerst in der Hälfte des vorgeschriebenen Wassers auf und dann auch den Zucker, läßt die Auflösung zum Absetzen 24 Stunden hindurch stehen und verfährt dann mit derselben weiter wie oben angegeben worden ist. Am besten geschieht das Verdampfen an einem freien Ort, damit nicht die im Laboratorio schwebenden Staubtheilchen in die Masse fallen und sie färben. Das Austrocknen geschieht am zweckmäßigsten auf einem Bäckerofen, so daß die Wärme von un-

Digitized by Google

ten an die Masse gelangt. Eine andere, schon längst von manchem Apotheker befolgte Methode die Eibischpaste zu bereiten besteht darin, zu dem fein gepulverten Zucker und Gummi nur so viel Wasser zu setzen, daß sogleich ein zäher Teig in der Wärme entsteht, welchem man das Eiweiß zumischt. Da aber selbst dem besten Gummi unreine Theile anhängen, so fällt die nach dieser Vorschrift bereitete Paste nie von so schöner Beschaffenheit aus, als wie nach der ersten Vorschrift. Wislin gibt im Repert. der Pharmac. B. 43. S. 406 eine Bereitungsmethode der Paste an, die mit der eben angeführten im Wesentlichen übereinstimmt. Das Gummi- und Zuckerpulver werden in einem Becken mit ebenem Boden mit dem Wasser, wozu man auch sogleich das Pomeranzenblüthenwasser mischt, übergossen, und bei mäßigem Feuer und unter beständigem Umrühren während einer Viertelstunde aufgelöst. Hierauf bringt man das zu Schnee geschlagene Eiweiß allmählig dazu, und rührt fortwährend, bis eine herausgenommene Probe, mit der flachen Hand berührt, nicht mehr anklebt, worauf man die Paste auf bekannte Weise in Papierkapseln ausgießt. In Br. Archiv. 39. S. 69 ist folgende Methode, die Althäapaste zu bereiten, mitgetheilt worden: 16 Unzen weißes arabisches Gummi und ebenso viel Zucker löse man in 30 Unzen Wasser auf, setze der erkalteten Auflösung sogleich das zu Schaum geschlagene Eiweiß zu und dampfe nun, bei schwacher Hitze, unter beständigem Agitiren, ab, bis zu der oben bemerkten Consistenz, wozu im Wasserbade eine halbe Stunde hinreicht. Die Paste wird dann in Papierkapseln ausgegossen, bei gleichmäßiger Wärme getrocknet und am besten im halbtrocknen, noch weichen Zustande mit einem Messer zerschnitten, wobei man mit der Paste zugleich das Papier durchschneidet und die vollkommene Austrocknung mit dem darunter befindlichen Papier geschehen läßt, was sich alsdann von selbst ablöst, oder leicht abziehen läßt. Hierbei tritt sogleich beim Zusatz des Eiweißes eine starke Aufblähung der Mischung ein, die auch während des Abdampfens nicht sinkt, deshalb erscheint die lockere Paste überaus locker, fast schwammig, blendend weiß, muß aber, da sie leicht Feuchtigkeit anzieht, an einem trocknen Ort aufbewahrt werden. Eine ähnliche Vorschrift theilt Oulés in Paris im Journ. de Ph. T. XVIII. S. 649 (s. Rep. B. 43. S. 407) mit. Zuerst löst er das Gummi und den Zucker in einer hinreichenden Menge Wassers wie gewöhnlich auf, seiht die Auflösung durch Leinwand und läßt sie über Nacht stehen. Die hell abgegossene Flüssigkeit wird hierauf in einem Becken bei gelindem Feuer, welches den Siedpunkt nicht erreichen darf, unter beständigem Umrühren bis zur Consistenz eines klaren Honigs abgedampft. Jetzt setzt man auf einmal das Eiweiß hinzu, welches aber nicht zu Schaum geschlagen zu seyn braucht, und rührt nun die Masse lebhaft und ununterbrochen vom Boden des Beckens weg, damit sich nichts anlegt und das Eiweiß nicht gerinnt und dampft so unter fleißigem Umrühren bis zur gehörigen Consistenz ab, worauf man die Paste wie gewöhnlich ausgießt.

Pasta Liquiritiae. Reglise. Brauner Lederzucker. Zwei Unzen zerschnittene (spanische) Süßholzwurzeln werden mit acht Pfunden

Digitized by Google

Wasser infundirt und 24 Stunden stehen gelassen. In der klar durchgeseihten Infusion löst man dann zuerst über Feuer zwei und ein halbes Pfund ausgelesenes, klares und gestoßenes Gum. arabic. auf und sobald dieses geschehen ist, läßt man anderthalb Pfund oder auch zwei Pfund gestoßenen feinen Zucker darin zergehen. Man gießt alsdann diese Auflösung durch neuen ausgewaschenen Flanell, läßt sie eine Nacht über ruhig stehen, gießt sie von den binnen dieser Zeit abgesetzten Unreinigkeiten klar ab, bringt sie in einer ganz reinen, kupfernen Pfanne über mäßiges Feuer und läßt sie nun, ohne alles Rühren, mit gehöriger Vorsicht zur Verhütung des Anbrennens, so weit abdampfen, bis ein herausgenommener Tropfen auf eine kalte, metallene Platte getröpfelt, gleich einer Gallerte erscheint, oder sich mit einer Haut überzieht. Alsdann wird die dichte, auf der Oberfläche entstandene Haut durchbrochen oder etwas nach einer Seite zurückgeschoben und die darunter befindliche, helle Masse, nachdem alle Blasen in derselben verschwunden sind, in flache, verzinnte, eisenblecherne, zuvor mit etwas Mandelöl ausgestrichene Formen gegossen. Die bei mäßiger Wärme hinlänglich getrocknete und in Stückchen zerschnittene Paste ist an einem trocknen Ort aufzubewahren. Soll die Reglise recht schön durchscheinend ausfallen, so muß die ganz helle Flüssigkeit bei dem Abdampfen stets im gelinden Kochen erhalten werden, wodurch sich die trübenden Theilchen coaguliren und einen Schaum bilden, der von Zeit zu Zeit von der Oberfläche abgenommen werden kann. Ist die Flüssigkeit ziemlich dick geworden, so ist es vortheilhaft, das Feuer so einzurichten, daß es bloß die eine Seite der Pfanne trifft, weil man dadurch den Vortheil erhält, daß sich die dicke schaumige Haut, welche die Oberfläche überzieht, auf der entgegengesetzten Seite um desto stärker und fester ansetzt, und der Schleim bei geendigter Arbeit ziemlich klar abgegossen werden kann. Alle Bewegung ist hiebei gänzlich zu verhüten.

Pasta Druparum Jujubae der Bairischen Pharmacop. Gleiche Theile Datteln und kleine Rosinen werden mit 36 Theilen Wasser bis auf 24 Theile Flüssigkeit eingekocht und in derselben nach vorherigem Abseihen 2 Theile Zucker aufgelöst. Nachdem man dieser Auflösung noch einen halben Theil mit wenig Wasser zu Schaum geschlagenes Eyweiß zugesetzt hat, dampfe man dieselbe zur Consistenz eines in Fäden ziehbaren Zuckersaftes ein, gieße, unter beständigem Umrühren, 24 Theile Mucilag. Gum. arabic. (aus gleichen Theilen Gummi und Wasser bereitet) zu und dampfe die Mischung unter beständigem Abschäumen und bei einer 80° R. nicht übersteigenden Wärme so ab, daß sie sich in dünne Fäden ziehen läßt. Die Masse ist jetzt in mit Butter bestrichene Formen auszugießen und bei einer Wärme von 30° bis 40° zu einem Teig einzutrocknen. Dieser ist in kleine Würfel zu zerschneiden, die an einem trocknen Ort aufzubewahren sind. Sie sollen von der Farbe eines weißen Weines, durchsichtig, zähe, elastisch, fast geruchlos seyn und den Geschmack ihrer Bestandtheile haben.

Andere, noch hier und da gebräuchliche Pasten sind folgende: 1.) Pasta Lichenis Islandici. Man koche nach Harambourg (s. Revert. der

Digitized by Google

Ph. B. 21. S. 269) aus 1 Pfund vorher mit kochendem Waſſer gewaſchenem isländiſchen Moos mit Waſſer eine Gallerte, löſe arabiſches Gummi und Zucker von jedem 2½ Pfund beſonders im Waſſer auf, koche die durchgeſeihte Auflöſung zur Syrupsconſiſtenz ein, ſetze dann die Gallerte zu und dampfe unter beſtändigem Umrühren die Maſſe, nachdem ihr 4 Unzen Pomeranzenblüthenwaſſer beigemiſcht worden, ſo weit ab, daß ſie auf einer Marmorplatte ausgegoſſen werden kann. Hierbei iſt von der Redaction des Journ. d. Ph., aus welchem obiges entlehnt worden, die Bemerkung beigefügt, daß die Paſte ſchöner ausfalle, wenn ſie ohne Umrühren abgedampft und in einer Trockenſtube, ſo wie die Pastae Jujubis ausgetrocknet werde. Allein da der Schleim des Mooſes ſich gewöhnlich zum Theil wie geronnenes Eiweiß aus der Verbindung trennt und beim Trocknen zu einer hornartigen bröcklichen Maſſe erhärtet, ſo iſt es beſſer, die Pasta Lichenis mit Moos, welches nicht vorher gebrüht wurde, und mit Zuſatz zu Schaum geſchlagenem Eiweiß, übrigens ganz ſo wie die Pasta Althaeae zu bereiten. Oſtermeier (Rep. B. 26. S. 426) bereitet dieſe Paſte auf folgende Weiſe: 12 Unzen wenig verkleinertes isländiſches Moos werden in kaltem Waſſer 3 Tage lang macerirt; indem man das Waſſer alle 4 Stunden abgießt und durch friſches erneuert, wodurch das Lichen gelatinös aufgeweicht wird. Nachdem es auf einem Seihetuch abgetropft iſt, wird es mit einer angemeſſenen Menge Waſſer ſo lange gekocht, bis die Flüſſigkeit ſo dick geworden iſt, daß ſie kaum mehr durch ein wollenes Tuch läuft. In dieſer durchgeſeihten Flüſſigkeit werden 2 Pfund Pulv. Gi. arabic. und 2 Pf. Sacchar. alb. gelöſt, hierauf das Ganze zur Paſta-Conſiſtenz abgedampft.

Pasta Gummi Tragacanthae nach Mouchon (Rep. B. 42. S. 140). Es werden 64 Theile Gum. Tragacanth. 48 Stunden hindurch in 2500 Theilen Waſſer in einem zinnernen Gefäße und 96 Theile Fiſchleim (Ichthyocoll.) bei etwas geſteigerter Wärme in 500 Theilen Waſſers aufgeweicht. Die erhaltenen ſchleimigen Flüſſigkeiten werden durchgeſeiht und mit 2000 Theilen Syrup. Sacchar., der bis auf 35° eingedickt worden, unter beſtändigem und lebhaftem Umrühren innigſt vermiſcht. Das Ganze wird nun, nachdem es bis zur Conſiſtenz einer weichen Paſte abgedampft worden iſt, mit dem Pomeranzenblüthenwaſſer (0,128 Theil) vermiſcht, bis zum gehörigen Grade eingedickt und in mit etwas Öl beſtrichene Formen gebracht.

Pasta amygdalina. Zu dieſer Paſte bringt man 1 Pfund abgeſchälte ſüße Mandeln, 1½ Pfund abgeſchälte bittere Mandeln durch Stoßen in einem ſteinernen Mörſer mit einer angemeſſenen Menge Pomeranzenblüthenwaſſer zu einem Brei, ſetzt 1 Pfund weißen Zucker zu, ſo daß es eine Maſſe gibt, welche nicht mehr an die Hände klebt, dieſe wird zolldick ausgebreitet, mit gepulvertem Zucker beſtreut, an der Luft völlig getrocknet und in einem verbundenen Gefäß aufbewahrt.

Pasta Helicum. Zwei Pfund aus lebendig zum Brei zerhackten ſchwarzen oder rothbraunen Erdſchnecken (Limax ater, rufus) gepreßter Saft, wird mit 4 Unzen gepulvertem Gi. arabic. und 8 Unzen gepulvertem weißen

Digitized by Google

Zucker in einem Kessel mittelst eines hölzernen Agitakels vermischt und über gelindem Feuer bei stetem Umrühren bis zu einer nicht mehr an die Finger klebenden Masse abgeraucht, die man, etwas erkaltet, in Rollen bringt und getrocknet aufbewahrt.

Mouchon hat mehrere Präparate unter dem Namen concentrirter Gallert-Zucker in den Arzneischatz eingeführt, die in Frankreich sehr im Gebrauch sind. Er bereitet seinen trocknen Gallert-Zucker im Allgemeinen auf die Weise, daß er die gallertartigen Decocte von Hirschhorn, isländischer Flechte und Wurmmos mit Zucker versetzt und hierauf zur Trockne abdampft. Mit diesen pulverigen Präparaten, welche, gut aufbewahrt, keinem Verderben unterliegen, bereitet er dann durch Auflösen in Wasser, durch Zusatz von Elaeosaccharum Citri, vom Traganthschleim, vom Pomeranzenblüthenwasser ꝛc., Gallerte, Syrupe, Tablettes und Pasten (s. B. Rep. B. 44. S. 301). Eine neue Bereitungsart der Pasten hat Gasscicourt im Journ. des conn. us. 1835 (und daraus im Ph. Centr. B. 1835. S. 350) mitgetheilt. Er bereitet eine weiche Paste von Brustbeeren oder Datteln auf die Weise, daß er Brustbeeren oder Datteln von ihren Kernen befreit, zu einer feinen Paste macht, zu 4 Theilen derselben 1 Theil gepulverten weißen Zucker und $\frac{1}{10}$ Th. gummiges Opiumextract setzt, wohl untereinandermischt, das Gemenge auf einem Marmorsteine knetet und es mit einer Walze zu Tafeln ausstreckt, diese dann 24 Stunden lang in einem Trockenofen mäßiger Wärme aussetzt, in Stücken zerschneidet und in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Eine weiche Paste von isländischem Moos wird nach folgender Vorschrift erhalten: Man nehme gepulvertes isländisches Moos 2 Theile, digerire es im Sandbade mit hinreichendem Wasser eine Stunde lang, dampfe das Gemenge alsdann in einem andern Gefäße bis zur Pastenconsistenz ab, so daß die erkaltete Masse nicht mehr am Finger sich anhängt, füge derselben dann 1 Theil Zucker und $\frac{1}{10}$ gummiges Opiumextract zu und behandle sie auf die vorangegebene Weise. Auch aus der Eibischwurzel kann man eine weiche Althäapaste darstellen, wenn man 1 Th. gepulverte und mit Alkohol von der eckelerregenden Schärfe befreite Eibischwurzel, 6 Theile Wasser und 3 Theile Zucker auf ähnliche Weise wie bei den vorgenannten Pasten behandelt. Auf eine ähnliche, einfache Art kann man auch festere Pasten bereiten und das Gummi weglassen, sobald dasselbe durch ein größeres Verhältniß der Basis ersetzt werden kann. So erhält man aus 1 Theil Manna und 3 Theilen weißen Zucker durch Zusammenstoßen in einem marmornen Mörser unter Hinzufügung von etwas Wasser eine sehr gute und feste Paste.

Phosphorus. Phosphor.

Der Phosphor, ein bis jetzt noch unzerlegter Stoff, wurde im Jahr 1674 von Brandt in Hamburg zufällig bei Bearbeitung des Urins entdeckt. Kunkel erfand ihn zum zweitenmale, da Brandt, der die Bereitungsart an Kraft verkauft hatte, selbige sehr geheim gehielt. Der Phosphor kommt in

Digitized by Google

der Natur niemals im reinen Zustande vor, sondern nur mit Sauerstoff verbunden als Phosphorsäure in verschiedenen Verbindungen, und zwar im Mineral-, Pflanzen- und besonders häufig im Thierreiche; in letzterem findet sich die Phosphorsäure vorzugsweise an Kalkerde gebunden als phosphorsaurer Kalk, die feste Grundlage der Knochen bildend. Auch mit Wasserstoff verbunden erscheint der Phosphor als Phosphorwasserstoffgas über Sümpfen und Kloaken.

Die Erfinder stellten den Phosphor aus dem Urin dar, den sie zur Trockne verdunsteten und den Rückstand bei heftiger Glühhitze destillirten. Dieses Verfahren lieferte aber so wenig Ausbeute, war so langweilig und kostbar, daß erst als Marggraf (s. dessen chym. Schriften 1. S. 57. u. Miscell. Berolin. VII. 324) seine verbesserte Darstellungsmethode bekannt machte, der Phosphor in größerer Menge dargestellt und seine Eigenschaften genauer erforscht werden konnten. Nach seiner Angabe werden 9—10 Theile gefaulter, zur Honigdicke eingekochter Urin mit dem Zusatz von Hornblei (Chlorblei), das nach Destillation eines Gemenges von 4 Theilen Mennige und 2 Theilen Salmiak zurückbleibt, nebst ¼ Theil Kohlenpulver, nachdem man dieses Gemenge in einem eisernen Kessel durchs Abrauchen und Rühren über Feuer in Pulver gebracht hat, der Destillation aus einer beschlagenen Retorte bei starker Hitze in eine mit Wasser gefüllte Vorlage unterworfen, und der dabei gewonnene Phosphor dann durch nochmalige Rectification gereinigt. Der Urin, mehrere phosphorsaure Salze, vorzüglich phosphorsaures Ammoniak und Natrum enthaltend, gibt vermöge des ersteren Salzes, dessen Säure durch die Kohle reducirt wird, während das Ammoniak entweicht, Phosphor; das phosphorsaure Natrum dagegen bleibt unzersetzt. Bei Zusatz von Chlorblei wird mehr Phosphor gewonnen, da durch dieses vermöge doppelter Wahlverwandtschaft auch das phosphorsaure Natrum zerlegt wird, Salmiak, Kochsalz und phosphorsaures Bleioxyd entsteht, aus welchem letzteren der Phosphor durch die Kohle reducirt und übergetrieben wird, während der entstandene Salmiak und das dabei gebildete kohlensaure Gas entweichen, das Bleioxyd aber, zum Theil zu Metall reducirt, in der Retorte nebst den andern fixen Salzen des Urins zurückbleibt. Später lehrte Marggraf den Phosphor mit weniger Beschwerde aus dem reinen, schmelzbaren Harnsalz (s. S. 193) darstellen, das man, mit gleichviel fein geriebenem Sand und ¼ Flugrußkohle vermengt, der Glühhitze aussetzt. Da das schmelzbare Harnsalz aus phosphorsaurem Ammoniak und phosphors. Natrum besteht, so wird ein Zusatz von Chlorblei ebenfalls die Ausbeute an Phosphor vermehren. Ein anderes Verfahren, Phosphor aus dem Urin darzustellen, hat Giobert (Annal. de Chim. T. XII. S. 15) empfohlen. Es wird nach seiner Angabe zu frischem Urin so lange eine salpetersaure oder essigsaure Bleiauflösung gegossen, als ein Niederschlag entsteht, derselbe zur Wegschaffung des anhängenden Extractivstoffs mit Wasser verdünnt auf Leinwand geschüttet, das darauf Zurückbleibende mit Kohlenpulver zum Teig gemacht, in einem eisernen oder kupfernen Kessel getrocknet und in einer Retorte der Hitze ausgesetzt. Zuerst ent-

Digitized by Google

weicht brenzliches Öl und Harngeist, worauf in der gewechselten Vorlage bei verstärktem Feuer der Phosphor in dem vorgeschlagenen Wasser erscheint. Der durch Bleisalzauflösungen in dem Urin erzeugte Niederschlag besteht aus phosphorsaurem Bleioxyd, Chlorblei, phosphorsaurer Kalkerde und phosphors. Bittererde, mit noch anhängendem Harnstoff ꝛc. verbunden; und hat man mit gefaultem Urin präcipitirt, so ist demselben durch das gebildete Ammoniak auch Bleioxyd beigemengt worden. Über die Zweckmäßigkeit dieser Methode sind die Meinungen sehr getheilt, da Mehrere sie als vortheilhaft schildern, während Andere sie durchaus als unpraktisch verwerfen (s. Dörffurth's deutsches Apothekerb. 2. Th. 2. Abth. S. 1535. und Trommsd. Handb. d. Ch. 3. B. S. 161).

Jetzt benutzt man zur Darstellung des Phosphors die aus den weißgebrannten Knochen geschiedene, unreine, phosphorsaure Kalkerde enthaltende Phosphorsäure. Diese wird erhalten, wenn man weißgebrannte gepulverte Knochen (auch ganze weißgebrannte Knochen können genommen werden) in einem steinernen oder bleiernen Gefäß mit Wasser zu einem dünnen Brei anmacht, dann mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichts Vitriolöl übergießt und die Einwirkung 24 Stunden lang durch gelinde Wärme unterstützt, oder das Gemenge einige Zeit bis zum Kochen erhitzt. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Kalk zu Gyps, der zu Boden fällt, und die Phosphorsäure bleibt mit phosphorsaurem Kalk verunreinigt in der vorhandenen Flüssigkeit aufgelöst. Diese wird durch genäßte Leinwand geseiht, der rückständige Gyps noch einigemal, bis er geschmacklos ist, ausgesüßt und scharf ausgepreßt. Die saure Flüssigkeit wird bis zur Syrupsdicke abgedampft und die erhaltene unreine Phosphorsäure mit $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{3}$ oder mit so viel frisch geglühtem Kohlenpulver, daß die Masse halbtrocken erscheint, vermischt, gut durcheinander gearbeitet und in einem eisernen Topf unter stetem Umrühren, wobei man bis zum schwachen Glühen erhitzt, zur Trockne gebracht. Darauf wird die abgekühlte, aber noch warme Masse schnell in eine feuerfeste irdene Retorte gegeben, die vorher mit Thon oder mit einem Teig aus Borax und Kalk beschlagen worden ist, die Retorte in einen Ofen eingesetzt, der eine Haube enthält, die über und um die Retortenkugel gestellt werden kann, so daß diese auf allen Seiten erhitzt wird, und jetzt an den Retortenhals statt einer Vorlage ein kupfernes Rohr angekittet, welches weit genug ist, um den Hals der Retorte umfassen zu können, und das einige Zoll vom Retortenhalse so umgebogen wird, daß ein Theil davon gerade niederwärts geht. Dieser niedersteigende Schenkel des Rohrs mündet in eine Flasche mit weiter Öffnung, welche so viel Wasser enthält, daß dasselbe eine oder ein paar Linien höher als die Öffnung des Rohrs geht, welche daher unter dem Wasserspiegel sich befindet. Die Flasche wird um das Rohr herum mit einer Korkscheibe verschlossen und, um den sich entwickelnden Gasarten einen Ausweg zu verschaffen, mit einer hineingesteckten, dünnen Glasröhre versehen. Das Feuer ist anfangs nur mäßig und langsam zu leiten, dann aber so zu verstärken, daß die Retorte zum heftigen Glühen kommt, und so lange damit anzuhalten, als

Digitized by Google

noch Phosphor durch das Kupferrohr in das Wasser herabfällt und Gasarten entwickelt werden. Der in leuchtenden Dämpfen und Tropfen übergehende Phosphor verdichtet sich in der Vorlage zu einer gelben, wachsähnlichen Masse (zum Theil aber auch auf dem Wasser als eine Rinde schwimmend), in anfangs kleinen, nach und nach größern Körnern, die endlich wegen der hohen Temperatur des Wassers zusammenschmelzen. Hört während der ersten Stunde der stärksten Feuerung die Entwicklung der Gasarten und des Phosphors auf, so steht zu vermuthen, daß die Retorte gesprungen sey, in welchem Fall man schnell alles Feuer aus dem Ofen nehmen, die Retorte nach dem Erkalten zerschlagen und ihren Inhalt in eine andere Retorte zur weitern Bearbeitung bringen muß. Nach dem vollkommenen Erkalten ist der Apparat auseinander zu nehmen und die Mündung des Retortenhalses sogleich unter Wasser zu bringen, damit der darin noch ansitzende Phosphor bei Berührung der Luft sich nicht entzündet, hierauf der darin, so wie der etwa in dem Rohre befindliche Phosphor unter Wasser behutsam herauszukratzen und zu dem übrigen in der Vorlage zu bringen. Der so gewonnene Phosphor ist aber noch nicht rein, sondern hat mehrentheils eine braune, mit rothen Stellen vermischte Farbe, von ad- und inhärirenden Unreinigkeiten (verbranntem Phosphor, Kohle u. s. w.) herrührend. Er kann durch nochmalige Destillation gereinigt werden; gewöhnlich reinigt man ihn dadurch, daß man die unreinen Stücke in Leinwand oder gegerbtes Schaf-, Reh- oder Gemsleder einbindet, diese zusammenwindet, unter heißem Wasser schmilzt und durchpreßt, wo der Phosphor ziemlich rein durchgeht und die Unreinigkeiten zurückbleiben. Dabei muß man aber sehr vorsichtig verfahren; denn soll der Phosphor leicht durch die Leinwand gehen, so muß das Wasser fast kochend heiß seyn, wo man sich leicht die Hände verbrennen kann; auch bleibt leicht etwas Phosphor an den Fingern hängen, der sich entzündet, wenn die Hand aus dem Wasser gezogen wird, und Beschädigung veranlassen kann. Sicherer geht man bei dieser Reinigungsmethode, wenn man den Phosphor in ein kleines leinenes Beutelchen thut, dieses fest verbindet und nun in kochendes Wasser bringt; so wie der Phosphor zergangen ist, preßt man ihn behutsam entweder zwischen zwei eisernen Spateln, oder indem man ein Gewicht darauf stellt. Besitzt der so gereinigte Phosphor dennoch eine gelbe oder gelbröthliche Farbe, so läßt man ihn in einem leicht verstopften Glase in heißem Wasser mit gehöriger Vorsicht erst unter Ätzammoniakflüssigkeit und dann nochmals unter Alkohol schmelzen. Der reine Phosphor ist nun noch in Stengelform zu bringen, mit welcher Arbeit sich die Reinigung desselben nach Fischer (s. d. Handbuch der pharm. Praxis **1801**. S. **440**) sehr zweckmäßig verbinden läßt. Man nimmt Glasröhren (Barometerröhren oder Glastrichter mit langen engen Röhren), die man an einem Ende verstopft und auf deren am andern Ende bleibende Öffnung ein kleiner blecherner Trichter paßt, stellt sie in einen Topf mit kochendem Wasser, sie selbst damit anfüllend und trägt hierauf die Phosphorstückchen in den Trichter, die schmelzend in die Röhre hinabsinken, und wobei die Unreinigkeiten, in die Höhe

Digitized by Google

steigend, sich von dem Phosphor trennen. Nach dem vollkommenen Erkalten und Erstarren des Phosphors zieht man den untern Stöpsel weg, stößt die Phosphorstange mit einem Drath oder dünnen Glasröhrchen aus der Röhre heraus und schneidet den obern Theil, welcher alle Unreinigkeiten enthält, ab, dieser kann entweder von neuem gereinigt, oder zur Bereitung der Phosphorsäure verwendet werden. Die Phosphorstangen sind unter Wasser in gläsernen Gefäßen, welche in blechernen Büchsen eingeschlossen sind, aufzubewahren.

Bei der Darstellung des Phosphors wirkt die Kohle zersetzend auf die freie Phosphorsäure ein, entzieht derselben den Sauerstoff, mit diesem Kohlenoxyd und Kohlensäure bildend, während der reducirte Phosphor überdestillirt und neutraler phosphorsaurer Kalk in der Retorte zurückbleibt. Zu dieser Zersetzung ist aber Weißglühhitze erforderlich, und nur durch die Verbindung mit dem phosphorsauren Kalk erlangt die Phosphorsäure eine solche Fixität, daß sie in der größten Weißglühhitze beständig bleibt, während sich die reine Phosphorsäure schon in der Rothglühhitze verflüchtigt (s. S. 188). Es bildet sich aber auch in diesem Proceß, vorzüglich gegen Ende der Destillation eine brennbare, phosphorhaltige Gasart, die wahrscheinlich ein Gemenge von Kohlenoxydgas mit Phosphorwasserstoffgas ist, gebildet durch Zersetzung des in der Kohle und in dem sauren phosphorsauren Kalk noch zurückbleibenden Wassers. Aus diesem Grund muß auch nur frisch geglühte Kohle angewendet werden, weil diese weniger Wasserstoff enthält, und man darf nicht viel mehr Kohle nehmen, als zur Zerlegung der Phosphors. nöthig ist. Diese Gasart entzündet sich, sobald sie mit der atmosphärischen Luft in Berührung tritt.

Bereitet man den Phosphor im Kleinen, so kann man auch eine mit Thon und Sand beschlagene, gläserne Retorte, an deren Hals ein kleiner tubulirter, mit einer Gasleitungsröhre verbundener Kolben angekittet ist, anwenden, und die Retorte in einem gut ziehenden Windofen der Weißglühhitze aussetzen. Man kann dann folgende Darstellungsweise des Phosphors befolgen: 100 Theile gebrannte, gepulverte und mit Wasser zu einem Brei angerührte Knochen werden mit 40 Theilen Vitriolöl übergossen und das Gemenge einige Tage unter fleißigem Umrühren stehen gelassen. Man bringt es dann auf ein Filtrum und versetzt die filtrirte Flüssigkeit mit einer salpetersauren Bleiauflösung so lange, als ein weißer Niederschlag (phosphorsaures Bleioxyd) entsteht. Der gut getrocknete Niederschlag wird mit ⅛ Kohlenpulver vermengt, das Gemenge in die Retorte geschüttet, eine Vorlage, wie angegeben, anlutirt, und zur Destillation geschritten. In der Retorte findet sich nach beendigter Arbeit Bleioxyd, mit metallischem Blei vermengt. Wöhler (Poggend. Annal. XVII. S. 178) setzte ein aus gebrannten Knochen, Sand und Kohle zusammengeschmolzenes Gemenge in einer thönernen Retorte der Weißglühhitze aus und erhielt in dem Wasser der Vorlage Phosphor.

Hat man bei Bereitung des Phosphors mehr Kohle zugesetzt, als zur Zerlegung der Phosphorsäure erforderlich ist, so hat die zurückgebliebene Kohle nach Westrumb (s. d. Handb. d. Apothekerk. 3. B. S. 125) alle Eigen-

Digitized by Google

schaften der Kohle verloren. Sie ist nun glänzender, ähnelt fast trockner und verbrennlicher Erdkohle, glimmt nur schwach, wenn man sie in einen weißglühenden Tiegel wirft und liefert auch mehr kohlensaures Gas, als gemeine Kohle. Der Phosphor ist zuweilen mit Kohle verunreinigt, was man daran erkennt, daß er sowohl an der Oberfläche, als auch im Innern orangefarben erscheint; auch kann er Schwefel enthalten, in welchem Falle er, wenn die Quantität des letztern nur wenig beträgt, ebenfalls eine dunklere Farbe besitzt und sehr spröde und brüchig erscheint. Die aus einem schwefelhaltigen Phosphor durchs Verbrennen erzeugte Phosphorsäure wird, in Wasser aufgelöst, durch salzsaure Barytlösung getrübt werden, welche Trübung auf zugesetzte Salpetersäure nicht wieder verschwindet. In neuerer Zeit kommt der Phosphor nicht selten arsenikhaltig vor, wenn nehmlich die Schwefelsäure, welche zur Darstellung der Phosphorsäure aus den Knochen angewandt wurde, Arsenik enthielt. Die Gegenwart des Arseniks gibt sich dadurch zu erkennen, daß die aus einem solchen Phosphor bereitete Phosphorsäure durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas einen gelben Präcipitat (Schwefelarsen) fallen läßt.

Der Phosphor ist in der gewöhnlichen Temperatur fest, von der Consistenz des Wachses, in der Kälte spröde, bei 15° R. zähe und biegsam, läßt sich mit dem Messer schneiden, und auch mit den Fingern stückweise abkneipen; sein specifisches Gewicht beträgt **1,77.** Seine Farbe ist gelblichweiß; er ist aber desto weißer und durchscheinender, je weniger er fremde Beimischungen enthält. **Marggraf** erhielt, als er saures phosphorsaures Natrum mit Chlorblei und Kohle glühte, einen Phosphor, der, nochmals destillirt, so durchsichtig, wie Eis erschien. Ein aus Schwefelphosphor durch fein zertheiltes Silber abgeschiedener Phosphor erschien in Gestalt eines **klaren, dünnen Öls,** welches in Wasser zu Boden sank und seine Flüssigkeit behielt, wenn es auch noch so lange stehen blieb. Auch unter Kalilauge oder schwacher Salpetersäure bleibt der Phosphor oft so lange flüssig, bis er mit einem starren Körper berührt wird, wo er dann plötzlich erstarrt. Um Phosphor von schneeweißer Farbe darzustellen, erhitzt man ihn nach **Böttger** (Schw. n. J. VII. 141) in einer Auflösung von Kali in Alkohol, wobei er sich unter Entwicklung von nicht entzündlichem Phosphorwasserstoffgas vollkommen entfärbt und flüssig wird, in welchem Zustande er bei mittlerer Temperatur lange Zeit verbleibt. Wird die Lauge nach der Erhitzung vorsichtig abgegossen und sehr kaltes Wasser dafür darüber gebracht, so erhärtet er zu einer schneeweißen, bröcklichen Masse; unter Wasser von mittlerer Temp. erhärtet er nach und nach eben so weiß und mit Wachsconsistenz. Wird dieser wieder geschmolzen, so verwandelt sich seine Oberfläche in eine grauweiße Decke, nach deren Abnahme aller Phosphor nach und nach in diese Substanz verwandelt werden kann. Der Phosphor stößt an der Luft weiße, knoblauchartig riechende Dämpfe aus, welche im Dunkeln leuchten, sauer reagiren und das Resultat des langsamen Verbrennens des Phosphors zur phosphorigen Säure sind. Schreibt man daher mit einem Stück Phosphor auf blaues Zuckerpa-

Digitized by Google

pier, so erscheint an einem finstern Ort die ganze Schrift helleuchtend. Bläst man auf die Schrift, so verschwindet das Leuchten, kommt aber bald wieder zum Vorschein. Das Papier erscheint da, wo die Schrift statt gefunden, gelbroth gefärbt. Man muß den Phosphor stets unter Wasser aufbewahren, damit er nicht mit der Luft in Berührung kommt, weil, wenn mehrere Stängelchen beisammen liegen, die rasche Verbrennung eintritt, der Phosphor in Flamme ausbricht und Feuersgefahr entsteht. In verschlossenen Gefäßen schmilzt der Phosphor schon bei + 30—35° R. zu einer farblosen, ölartigen Flüssigkeit, daher sieht man ihn im heißen Wasser schmelzen, ehe dieses die Siedhitze erreicht hat. Bringt man etwa 30 Gran Phosphor in eine sogenannte Florentiner Flasche mit 3—4 Unzen Wasser, und erhitzt sie über der Lampe bis zum Sieden des Wassers, so wird man Feuerkugeln aus dem Wasser emporsteigen sehen, die einen hellen Lichtglanz verbreiten. Gießt man den geschmolzenen Phosphor in kaltes Wasser, so erstarrt er augenblicklich und wird schwarz, nimmt aber seine vorige Farbe wieder an, wenn man ihn umschmilzt und langsam erkalten läßt. Bei + 84° R. fängt er in verschlossenen Gefäßen an langsam zu verdampfen, kommt endlich bei + 232° ins Kochen, bildet ein farbloses Gas und läßt sich dann aus einem Gefäße in das andere überdestilliren. Jedoch verdampft der Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur in kleiner Menge im luftleeren und im lufterfüllten Raume, sowohl in Sauerstoffgas als andern Gasarten, welche dadurch an Elasticität und Umfang zunehmen. Wird der Phosphor bei Zutritt der Luft bis zu 60° R. erhitzt, so entzündet er sich und verbrennt ungemein heftig mit einer helleuchtenden, glänzenden, weißen Flamme, unter Verbreitung eines dicken, weißen Rauchs zu Phosphorsäure. Auch durchs Reiben entzündet sich der Phosphor leicht, so wie, wenn man ihn einige Zeit zwischen den Fingern hält, weshalb man sehr vorsichtig mit demselben umgehen muß. Desgleichen entzündet er sich in einer Luft, die rasch verdünnt wird, wenn derselbe in Baumwolle gewickelt, mit Harz oder Schwefel bestreut ist. Bache fand, daß die meisten pulverigen Körper die Entzündung des Phosphors in verdünnter Luft veranlassen, so namentlich Pulver von Kohle, mehreren Metallen, Alkalien, Erden, Salzen u. s. w., daß sich aber bei + 16 ein Stück Phosphor von selbst entzündet, wenn man es in der Luft bei gewöhnlichem Druck mit Kohlenpulver bestreut. Bei dieser Temperatur schmilzt der Phosphor, wenn er mit Pulver von Platinschwamm, Antimon, Kali, Kalk, Kreide, Kieselerde bestreut wird, und erhöht sich dabei die Temperatur noch etwas mehr, so entzündet er sich auch. Hieraus scheint zu folgen, daß das Bestreuen mit pulverigen Körpern die Entzündlichkeit des Phosphors selbst in freier Luft befördere, wahrscheinlich durch Zurückhaltung der erhöhten Temperatur, womit die freiwillige Oxydation des Phosphors zu phosphoriger Säure begleitet ist. Der Phosphor entzündet sich ferner, wenn er in weißes Fließpapier locker eingewickelt und einer Lufttemperatur von 16—20 R. ausgesetzt wird. Ja selbst, wenn man bei 12—14 R. ein Stückchen Phosphor mit frischen Schnittflächen auf ein Stück Filterpapier legt und dieses mit einer Zange

Digitized by Google

ruhig frei in die Luft hält, so sieht man, wie sich die scharfen Schnittkanten abrunden, glänzen, oberflächlich flüssig werden und endlich in Flamme ausbrechen. Wird getrockneter und gepulverter Salpeter mit wenig trocknem Phosphor gerieben, so findet eine lebhafte Verpuffung statt, die oft mit einer starken Explosion verbunden ist. Der Rückstand ist phosphorsaures Kali. So lebhaft und leicht indessen der Phosphor verbrennt, so entzündet er doch nicht alle Körper, wie Pfaff zuerst beobachtet hat. Der Phosphor besitzt einen scharfen, widrigen Geschmack und ist ein reizendes, scharfes, durch sein Verbrennen auch auf die Nerven eigenthümlich wirkendes Gift. In Wasser ist er unauflöslich; nach einiger Zeit riecht aber das Wasser, in welchem er liegt, nach Phosphor, leuchtet im Dunkeln und wirkt sogar giftig auf kleine Thiere, es enthält jetzt etwas Phosphorwasserstoff, entstanden durch Wasserzersetzung, gelöst. Bleibt der Phosphor längere Zeit unter Wasser liegen, so bedeckt er sich mit einer weißen, undurchsichtigen Rinde, welcher weiße Überzug sich nach Rose vom gewöhnlichen Phosphor nur durch die Anordnung seiner Theile unterscheidet, jedoch nach Böttger nicht in Schwefelalkohol löslich ist. Diese Rinde entsteht nicht, wenn das Wasser gekocht und das Gefäß hermetisch verschlossen ist; wahrscheinlich ist sie das Hydrat eines Phosphoroxyds. Mulder (J. de Pharm. Janv. 1837. S. 20) hält aber die weiße Rinde des Phosphors für eine Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorwasserstoff, entstanden durch die zersetzende Einwirkung des Phosphors auf Wasser. Der Phosphor wird im fein zertheilten Zustande (Phosphorpulver) von dem Äther, den Naphthaarten, Alkohol, fetten und ätherischen Ölen, wiewohl nur in geringer Menge, aufgelöst. Wird der Phosphor mit gewöhnlichem Alkohol digerirt, so verwandelt sich derselbe nach Morveau (s. dessen Anfangsgründe d. Ch. 3. Th. S. 219) in ein auf dem Boden des Gefäßes liegendes, weißes, durchsichtiges Öl, welches nur bei einer sehr starken Kälte gerinnt, durch öfteres Waschen mit kaltem Wasser aber wieder zu festem Phosphor gesteht, der jedoch nicht mehr so leicht entzündlich ist, auch nicht mehr im Dunkeln leuchtet und das gelbe Ansehen verloren hat. Der Alkohol, welcher über dem Phosphor gestanden hat, riecht nun zwar stark nach Phosphor, besitzt aber die Kraft zu leuchten nur in geringem Grade. Die Auflösung des Phosphors in den Ölen leuchtet im Dunkel; ein Zusatz gewisser ätherischer Öle zu der Auflösung des Phosphors in einem fetten Öl zerstört die Leuchtkraft derselben augenblicklich; zu diesen Ölen gehört das Terpentinöl, Rosmarinöl, Wachholderbeerenöl u. s. w. (s. auch Dulk's Pr. Pharm. 1. Th. 3te Aufl. S. 790). In der größten Menge wird der Phosphor vom Schwefelalkohol (Schwefelkohlenstoff) aufgelöst, der bei + 16 R. sein 20faches Gewicht davon aufnehmen kann. Diese Auflösung wird am Lichte orangeroth; damit benetztes Papier entzündet sich von selbst an der Luft; der Phosphor schießt aber darin nach einiger Zeit zum Theil in sehr schönen, durchsichtigen, das Licht stark brechenden Krystallen an, und alkoholige Ätzkalilauge scheidet ihn nach einiger Zeit im wasserhellen, flüssigen Zustande aus. Der Phosphor krystallisirt übrigens nur schwierig; erkaltet er,

Digitized by Google

vorher geschmolzen, langsam, so bildet er Nadeln, Blättchen und selbst reguläre Octaeder; auch aus seinen Auflösungen in Äther, Ölen scheidet er sich allmählig krystallinisch aus. Er ist in jeder Form ein Nichtleiter der Electricität. Die möglichst feinste Zertheilung des Phosphors geschieht entweder auf die Weise, daß man ihn in eine Flasche thut, warmes Wasser darauf gießt, so daß der Phosphor schmilzt und die wohlverstopfte Flasche dann unausgesetzt bis zum Erkalten des Wassers schüttelt, wodurch man ihn in Gestalt eines feinen Pulvers erhält, — oder daß man Phosphorstückchen in einen Porcellanmörser legt, Gummischleim darauf gießt und denselben bis zum Schmelzen des Phosphors erwärmt, worauf man den Phosphor mit dem Schleim so lange schnell und ohne anzuhalten zusammenreibt, bis beide erkaltet sind. Böttger empfiehlt, den Phosphor in einem bis zur Hälfte mit frischem Urin angefüllten Arzneigläschen mit engem Hals über einer Lampe zu schmelzen, den Phosphor mittelst eines Holzstäbchens umzurühren und nach einigen Minuten den ganzen übrigen Raum des Gläschens mit möglichst kaltem Wasser anzufüllen. Der mit Wasser gemischte Urin erscheint jetzt von den in ihm herumschwimmenden, durch das hinzugeschüttete Wasser fest gewordenen Phosphortheilchen milchig. Das Ganze bleibt jetzt der Ruhe überlassen, wo die schneeweißen Phosphortheilchen von krystallinischem Ansehen nach und nach zu Boden sinken, von denen man durch vorsichtiges Abgießen das urinhaltige Wasser entfernt, den Phosphor noch ein paarmal mit kaltem Wasser abwäscht und denselben am besten in einem mit destillirtem Wasser angefüllten Glas an einem möglichst kühlen Ort aufbewahrt.

Das Licht bringt eine eigene Veränderung im Phosphor hervor. Wird Phosphor im luftleeren Raume oder in irgend einem durchsichtigen Körper, wie ausgekochtem Wasser, Alkohol, Stickgas, Wasserstoffgas u. s. w. eingeschlossen, dem ungefärbten oder dem violetten Lichte ausgesetzt, so verwandelt er sich in eine rothe Substanz, die specifisch leichter ist, weniger leicht schmilzt und weniger leicht brennt, als reiner Phosphor. Sehr leicht ist der Phosphor dieser Veränderung im violetten Lichte oder in Gefäßen von violettem Glase unterworfen, auch scheidet er sich in diesem Zustande aus, wenn seine Auflösung in Äther oder Ölen dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Der rothe Phosphor ist geruchlos, schwimmt auf dem Wasser, schmilzt erst über dem Siedpunkt des Wassers, leuchtet nicht an der Luft, verbrennt erst über dem Siedpunkt des Wassers langsam mit gelber Flamme, hört indessen auf zu brennen, wenn keine Wärme von außen zugeführt wird, verwandelt sich aber durch Salpetersäure rascher, als der gewöhnliche Phosphor, in Phosphorsäure.

Mit dem Sauerstoff verbindet sich der Phosphor sehr begierig; er zeigt nach dem Kohlenstoff, Boron und Wasserstoff unter den nicht metallischen Stoffen die größte Affinität zu dem Sauerstoff. Im reinen Sauerstoffgas leuchtet der Phosphor zwar bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber dann, wenn dasselbe bis zu 20° erwärmt, oder durch Verminderung des äußern Luftdrucks ausgedehnt wird. Das mit Phosphordampf beladene Sauerstoffgas leuchtet jedoch in Berührung mit Stickgas oder Wasserstoffgas, weil

Digitized by Google

diese Gase die langsame Verbindung des Phosphors mit dem Sauerstoff bei der gewöhnlichen Temperatur bewirken; eben so leuchten die andern mit Phosphordampf beladenen Gase in Berührung mit dem Sauerstoffgas. Bei erhöhter Temperatur entzündet sich der Phosphor im Sauerstoffgase und verbrennt zu Phosphorsäure. Der Phosphor bildet übrigens mit dem Sauerstoff 1 Oxyd und 3 Säuren; letztere sind schon S. 182 abgehandelt worden. Das Oxyd bildet sich, wenn Phosphor in kochendem Wasser geschmolzen und auf denselben durch eine feine Röhre ein Strom von Sauerstoffgas geleitet wird. Der Phosphor verbrennt unter dem Wasser zu Phosphorsäure, welche sich im Wasser auflöst, und zu rothem Phosphoroxyd, welches in Gestalt zinnoberrother Flocken in der Flüssigkeit schwimmt. Dieser Versuch zeigt, daß da, wo die Verwandtschaften sehr stark sind, das Wasser nicht mehr löscht und Feuer mitten in seiner Masse entsteht. Nachdem man das Oxyd gesammelt hat, entfernt man den noch anhängenden Phosphor und das Wasser durch Destillation, süßt das in der Retorte verbliebene Oxyd aus und trocknet es im leeren Raume mit Schwefelsäure. Auch wenn der Phosphor an der Luft zu Phosphorsäure verbrennt, bildet sich stets etwas Phosphoroxyd.

Das Phosphoroxyd ist ein zinnoberrothes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, schwerer als Wasser, leuchtet im Dunkeln, selbst gerieben, nicht, entzündet sich erst bei der Rothglühhitze, detonirt aber mit chlorsaurem Kali durch bloße Berührung sehr heftig, zerfällt, in einer verschlossenen Röhre erhitzt, in Phosphor und Phosphorsäure, ist in Wasser, Alkohol, Äther, in den Oelen ganz unauflöslich und wird von der Salpetersäure und salpetrigen Säure mit außerordentlicher Heftigkeit unter plötzlicher Entzündung in Phosphorsäure verwandelt. Es besteht aus 3 At. Phosphor und 1 At. Sauerstoff. Es wird noch zuweilen zu den Phosphorfeuerzeugen benutzt. Man bereitet sie, indem einige trockene Phosphorstangen in ein kleines, etwas hohes Cylinderglas mit enger Öffnung gebracht werden. Das Glas wird im Sandbad etwas erhitzt und einige Minuten lang Luft durch ein Löthrohr in die Öffnung geblasen, bis die Wandungen des Glases dicht mit rothem Phosphoroxyd bedeckt sind, worauf man bis zum Erkalten mit einem Glasstab umrührt und dann das Glas verstopft. Der Phosphor brennt und verwandelt sich hier zum Theil in Phosphoroxyd und phosphorige Säure, welche mit fein zertheiltem Phosphor gemengt sind. Stößt man mit einem Schwefelhölzchen etwas ab, so entzündet sich dieses beim Herausnehmen an der Luft, indem der Phosphor, durch diese Substanzen sehr fein zertheilt und aufgelockert, der Luft viele Oberfläche darbietet, und so schnell ein rasches Verbrennen eingeleitet wird. Die Flaschen müssen wohl verstopft bleiben. Zu den gewöhnlichen Reibfeuerzeugen, Reibzunder, wird Phosphor in einem dicken Gummischleim bis zum Schmelzen erwärmt, und in einem Mörser bis zum Verschwinden aller sichtbaren Phosphortheilchen gemischt, sodann dieser Masse eine gewisse Menge fein gepulvertes, chlorsaures Kali und Salpeter zugesetzt und Schwefelhölzer hineingetaucht. Da jedes Phosphortheilchen mit Gummi überzogen ist, so wird seine Verbrennung verhindert, beim Reiben

Digitized by Google

entzündet sich der Phosphor in der Masse selbst in dem Sauerstoff des chlorsauren Kalis oder Salpeters.

Wird Phosphor in einer sehr langen und engen Glasröhre erhitzt, so umwallt ihn ein sanftes Licht, er stößt weiße Dämpfe aus, welche sich im obern Theile der Röhre verdichten und eine flockige, zusammenhängende Substanz bilden, die Steinacher für weißes Phosphoroxyd erklärte. Dasselbe röthet die Lakmustinktur nicht, zieht aber Feuchtigkeit aus der Luft an und verwandelt sich schnell in phosphorige Säure.

Phosphor und Stickstoff gehen eine Verbindung ein. Das mit Phosphordampf vermengte Stickgas leuchtet, so wie es mit Sauerstoffgas in Berührung kommt, indem der Phosphor langsam verbrennt. Das von mehreren Chemikern behauptete Leuchten des Phosphors in reinem Stickgas scheint von einer Beimischung des Sauerstoffs herzurühren; denn in völlig reinem Stickgas leuchtet der Phosphor nicht. Die chemische Verbindung von Phosphor und Stickstoff hat Rose (Pogg. Ann. XXVIII. 529) entdeckt. Um sie darzustellen leitet man Ammoniakgas zu künstlich abgekühltem Phosphorsuperchlorür bis zur Sättigung, läßt dann über das entstandene Phosphorchlorürammoniak Kohlensäure streichen, um alle atmosphärische Luft auszutreiben, und erhitzt hierauf dasselbe in einem verschlossenen Gefäße so lange, als noch Dämpfe von Salmiak weggehen. Das Ammoniak wird vom Chlor zersetzt, so daß sich Chlorammonium bildet und sublimirt; der Stickstoff verbindet sich mit dem Phosphor zu einem bei Ausschluß der Luft feuerbeständigen Körper, der aus 1 At. Phosphor und 2 At. Stickstoff zusammengesetzt ist. Der Phosphorstickstoff stellt ein sehr leichtes, farbloses Pulver dar, welches weder Geschmack, noch Geruch besitzt, in der Glühhitze nicht schmilzt, sich auch beim Glühen an der Luft nur nach und nach zersetzt, und sich vorzüglich durch eine ganz ungewöhnliche Indifferenz gegen die meisten Reagenzien auszeichnet. — Der Phosphor verbindet sich, besonders im directen Sonnenlichte, mit dem Ammoniak zu einem bräunlich schwarzen, nach einiger Zeit gelb werdenden Pulver, welches in der Hitze roth wird und erst bei der Rothglühhitze unter Entwicklung von Ammoniak und Phosphorwasserstoffgas schmilzt.

Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Phosphor in zwei Verhältnissen und bildet eine feste und eine gasförmige Verbindung, von welcher letzterer es zwei Modificationen gibt, nehmlich das selbstentzündliche und das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas. Schmilzt man Phosphor längere Zeit in Wasserstoffgas, so verbreiten sich bloß Phosphordämpfe in demselben, ihm Knoblauchgeruch und die Eigenschaft ertheilend, in Berührung mit Sauerstoffgas zu leuchten, ohne daß eine chemische Verbindung zwischen Phosphor und Wasserstoff entsteht.

Der feste Phosphorwasserstoff bleibt beim Auflösen von Phosphorkalium in Wasser als ein gelbes oder gelbweißes Pulver zurück und schlägt sich auch aus dem selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgas nach einiger Zeit, besonders bei Einwirkung der Luft, nieder. Dieser Körper ist schwerer als Wasser, kann ohne Zersetzung auf 112° erhitzt werden, über diesen Punkt

Digitized by Google

aber erhitzt, zerlegt er sich in Wasserstoffgas und Phosphor; er ist unlöslich in Wasser und Alkohol, oxydirt sich langsam in Wasser, die Flüssigkeit wird sauer und es entwickelt sich Wasserstoffgas, bei Berührung mit Chlor und Salpetersäure wird er augenblicklich zersetzt, durch letztere unter Entflammung; er besteht aus 1 At. Wasserstoff und 2 At. Phosphor.

Das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas ist zuerst im Jahr 1812 von Davy dargestellt und in neuester Zeit von Rose und Graham am genauesten untersucht worden. Es wird am reinsten bei Erhitzen der wasserhaltenden phosphorigen Säure erhalten, wo durch Zersetzung der phosphorigen Säure und eines Antheils Wasser Phosphorwasserstoffgas und Phosphorsäure resultiren. Es entwickelt sich auch, wenn in Alkohol gelöstes Ätzkali mit Phosphor erwärmt wird, und entsteht ferner aus dem selbst entzündlichen Phosphorwasserstoffgas, wenn dieses dem Sonnenlichte oder der Rothglühhitze ausgesetzt wird. Dieses Gas ist farblos, riecht unerträglich nach faulen Fischen, reagirt weder sauer, noch alkalisch; sein spec. Gewicht ist 1,1846; durch glühende Glasröhren geleitet, zerlegt es sich in Wasserstoffgas und Phosphor, ist höchst verbrennlich, wirkt tödtlich auf Thiere und detonirt, in Berührung mit Sauerstoffgas erhitzt, aufs heftigste. Kalium, darin erhitzt, verwandelt sich in Phosphorkalium, und das Gas wird zu reinem Wasserstoffgas. Wasser absorbirt davon ohngefähr ¼ seines Volumens. Es besteht aus 2 At. Phosphor und 6 At. Wasserstoff, erlangt unter gewissen Umständen die Eigenschaft, sich an der Luft von selbst zu entzünden, und zwar, wenn ihm $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{10000}$ salpetrige Säure beigemischt wird, oder wenn manche Verbindungen dieses Gases mit Chlormetallen in flüssigem Ammoniak zersetzt werden. Diese Eigenschaft wird ihm wieder genommen, wenn es mit etwas Ätherdampf oder geringen Quantitäten von flüchtigen Ölen gemischt wird, oder wenn man Kalium oder Kaliumamalgam, Queckſilberoxydul, arsenige Säure, Vitriolöl, Arsenikſäure, gut durchgeglühte Holzkohle, Thon, lufthaltenden Gyps damit einige Zeit in Berührung läßt. Zusatz von Wasserstoffgas, Stickgas, Kohlensäuregas, ölbildendem Gas, Schwefelwasserstoffgas, Ammoniakgas heben ebenfalls seine Selbstentzündlichkeit auf.

Das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas wird erhalten, wenn man in einer kleinen Tubulatretorte 2 Theile concentrirte Ätzlauge mit 1 Theil in kleine Stückchen geschnittenem Phosphor kocht. Der gebogene Hals der Retorte ist in ein Gefäß mit Queckſilber zu leiten, und das sich entbindende Gas in mit Queckſilber angefüllten Flaschen aufzufangen. Auch durch Erhitzen des Phosphorcalciums mit verdünnter Salzsäure wird dieses Gas gewonnen. Es entwickelt sich auch bei Bereitung des Phosphors, ferner beim Abdampfen nicht völlig mit Sauerstoff gesättigter Phosphorsäure (Unterphosphorsäure), wo man gegen Ende zuweilen eine glänzende Verbrennung bemerkt. Es scheint sich in der Natur zuweilen als Ursache der Irrwische und ähnlicher Leuchterscheinungen vorzufinden. Man kann das Gas auch über Wasser, aus welchem die atmosphärische Luft durch Auskochen entfernt worden ist, oder noch besser über einer gesättigten Kochsalzauflösung

Digitized by Google

auffangen. Da dieses Gas bei der Berührung des atmosphärischen Gases sich entzündet, so entstehen auch im Entwicklungsgefäße abwechselnde Blitze und Flammen, so lange, bis aller Sauerstoff in demselben verzehrt worden ist. Die Bereitung desselben erfordert daher immer einige Vorsicht, und es ist am besten, die Luft der Gasentwicklungsgefäße vorher durch wiederholtes Eintauchen brennender Schwefelhölzer vom größten Theil des Sauerstoffs zu befreien. Das auf die angegebene Weise gewonnene Phosphorwasserstoffgas ist aber stets mit Wasserstoffgas gemengt, das bei Absorption des Phosphorwasserstoffgases durch Kupfervitriollösung zurückbleibt; ausserdem enthält es in allen Fällen, wo es sich im feuchten Zustande verflüchtigt, noch eine gewisse Quantität mit übergerissenen freien Phosphor, der sich aber bei Austrocknung des Gases mittelst Hindurchleiten durch Chlorcalcium zugleich mit der Feuchtigkeit absetzt.

Bei der Darstellung des von selbst sich entzündenden Phosphorwasserstoffgases findet folgender Vorgang statt: Der Phosphor zerlegt mit Hülfe des Kalis das Wasser; es bildet sich phosphorsaures Kali, welches in dem vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt, und Phosphorwasserstoffgas, welches entweicht. Kommt Phosphorcalcium mit Salzsäure in Berührung, so tauschen beide Stoffe ihre Bestandtheile gegenseitig aus, aus welcher Umtauschung Phosphorwasserstoffgas und Chlorcalcium hervorgehen. Die Beimischung von Wasserstoffgas erfolgt dadurch, daß sich gleichzeitig auch unterphosphorigsaures Kali bildet, welches durch Einwirkung des Wassers sich in phosphorsaures Kali umwandelt, wobei Wasserstoffgas entweicht.

Das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas ist farblos; sein Geruch ist aber noch weit unangenehmer, als der des sich nicht von selbst entzündenden Phosphorwasserstoffgases; es hat einen bittern Geschmack, ist untauglich zur Respiration und zur Unterhaltung des Verbrennens, zeichnet sich aber durch die merkwürdige Eigenschaft aus, sich von selbst mit einem Knall zu entzünden, wenn es mit der atmosphärischen Luft oder mit Sauerstoffgas in Berührung kommt. Jede Blase dieses Gases, wenn sie aus dem Wasser hervorkommt, verbrennt mit einem kleinen Knall und heller Flamme, wie Phosphor. Läßt man das Phosphorwasserstoffgas in ein mit Sauerstoffgas angefülltes Gefäß treten, so erfolgt Entzündung mit einer glänzenden blauweißen Farbe, welche sich durch die ganze Masse erstreckt, nebst einem so starken Knall, daß gewöhnlich die gläsernen Gefäße zersplittert werden. In der Rothglühhitze, so wie am Sonnenlicht, setzt es festen Phosphorwasserstoff ab und verliert dann seine Selbstentzündlichkeit. Dieselbe verliert es auch durch alle oben bei dem sich nicht von selbst entzündenden Phosphorwasserstoff aufgeführten Substanzen. Völlig trocknes Gas, ohne alle Berührung mit Wasser, verändert sich durch zerstreutes Licht gar nicht, und selbst durch ziemlich intensives, directes Licht nur unvollständig; so wie aber Wasser hinzukommt, wird die Wirkung vollständig. Ausgekochtes Wasser absorbirt etwas von demselben und erhält dadurch eine gelbe Farbe, einen herben, unangenehmen Geschmack und einen strengen, widrigen Geruch. Bringt man diese Auflö-

Digitized by Google

sung mit der atmosphärischen Luft in Berührung, so wird sie zersetzt; in der Siedhitze entweicht aber das Gas unzersetzt. Dieses Phosphorwasserstoffgas hat mit dem vorigen, sich nicht von selbst entzündenden Gas gleiche Zusammensetzung. Die Selbstentzündlichkeit ist nach Leverrier der Beimischung einer äußerst geringen Menge einer neuen Phosphorwasserstoffverbindung zuzuschreiben, welche mehr Wasserstoff, als der feste Phosphorwasserstoff, und weniger, als das Gas enthält. Diese Substanz, welche von selbst entzündlich ist, theilt dem gewöhnlichen Phosphorwasserstoffgas diese Selbstentzündlichkeit mit. Obgleich das Phosphorwasserstoffgas weder sauer, noch basisch reagirt, so verhält es sich doch zum Theil gleichsam basisch und zeigt nach Rose manche Analogie mit Ammoniak. Es verbindet sich nehmlich, wie dieses, mit mehreren Chlormetallen (Chlortitan, Chlorzinn u. s. w.), so wie mit Jodverbindungen (z. B. Hydriodsäure) zu zum Theil den analogen Ammoniakverbindungen ähnlichen Produkten. So entsteht hydriods. Phosphorwasserstoff beim Zusammenkommen von hydriods. und Phosphorwasserstoff-Gas, welcher in Würfeln krystallisirt, die flüchtig sind, ähnlich dem Salmiak, aber an der Luft zerfließen, wobei sie Phosphorwasserstoff entwickeln.

Die gasförmigen Verbindungen des Phosphors und des Schwefels bieten in ihrem Verhalten gegen einige Metallauflösungen große Ähnlichkeit dar. Aber fast nur die Kupferoxydlösung gibt mit Phosphorwasserstoffgas ein Phosphormetall. Andere Metallauflösungen, wie die des Goldes und des Silbers, geben, mit Phosphorwasserstoffgas behandelt, nur metallisches Gold und Silber, und die Auflösungen der meisten andern Metalle werden gar nicht durch dieses Gas gefällt. Eine merkwürdige und ganz besondere Ähnlichkeit zwischen Schwefel- und Phosphorwasserstoffgas findet indessen in dem Verhalten beider gegen Quecksilberauflösungen statt; die Niederschläge, welche das Phosphorwasserstoffgas darin hervorbringt, bestehen aus Verbindungen von Phosphorquecksilber mit dem angewandten Quecksilbersalze; sie gehen aber bei Anwendung eines Überschusses von Phosphorwasserstoffgas nicht in reines Phosphorquecksilber über, während ein Übermaß von Schwefelwasserstoffgas alle Verbindungen von Schwefelquecksilber mit einem Quecksilbersalze in reines Schwefelquecksilber umändert.

Phosphor und Chlor verbinden sich in 2 Verhältnissen mit einander. Bringt man Phosphor bei der gewöhnlichen Temperatur in Chlorgas, so entzündet sich der Phosphor und brennt mit blassem grünlichem Lichte unter Funkenwerfen, und es entsteht, je nach dem Verhältnisse, Chlorphosphor im Maximum oder im Minimum.

Chlorphosphor im Minimum (Phosphorchlorür) erhält man, wenn trocknes Chlor langsam in eine erwärmte Retorte, in welcher Phosphor enthalten ist, und mit welcher eine erkältete Vorlage in Verbindung steht, geleitet wird; die Verbindung destillirt über und stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, von 1,45 spec. Gew., die an der Luft weiße Nebel bildet, der Salzsäure ähnlich riecht und mit Wasser schnell unter Erhitzung in Salzsäure und phosphorige Säure zerfällt. Sie besteht aus 2 At. Phosphor und

Digitized by Google

6 At. Chlor. Bringt man sie in ein Gefäß, welches Chlor enthält, so wird sie in Phosphorchlorid verwandelt. Davy erhielt das Phosphorchlorür, als er Phosphordampf durch in einer Röhre erhitzten Quecksilbersublimat oder Calomel leitete.

Chlorphosphor im Maximum, Phosphorchlorid, bildet sich, wenn überschüssiges Chlor mit Phosphor in Berührung kommt. Er ist ein schneeweißes Pulver, von großer Flüchtigkeit und erhebt sich bei einer Temperatur, welche weit niedriger, als der Siedpunkt des Wassers ist, als Dunst. Bei einem verstärkten Druck läßt sich das Phosphorchlorid schmelzen und krystallisirt dann in Prismen, welche durchsichtig sind. Auf Wasser wirkt es heftig ein, damit schnell Phosphorsäure und Salzsäure bildend; wird es einer Lichtflamme genähert, so erzeugt es Flamme; läßt man es mit Sauerstoffgas durch eine rothglühende gläserne Röhre hindurchgehen, so wird es in Phosphorsäure und Chlorgas zersetzt. Das Phosphorchlorid besteht aus 2 At. Phosphor und 10 At. Chlor. — Die beiden Verbindungen des Phosphors mit Chlor sind von durchdringend scharfem Geruch und vereinigen sich mit trocknem Ammoniakgas zu weißen, festen Gemischen, welche beim Erhitzen Phosphorstickstoff zurücklassen. — Wenn Phosphorchlorid mit Ammoniakgas gesättigt und die entstehende weiße Masse mit Wasser destillirt wird, so geht mit den Wasserdämpfen ein krystallinischer, weißer Körper über, welcher Chlor, Phosphor und Stickstoff enthält. Dieser Körper krystallisirt aus Äther in großen, durchsichtigen, regelmäßigen, sechsseitigen Säulen, ist ziemlich hart und glänzend, von einem schwachen, eigenthümlichen Geruch, schmilzt über 81° und sublimirt, wird übrigens weder von Säuren, noch Alkalien angegriffen.

Gegen Brom verhält sich der Phosphor, wie gegen Chlor. Die Verbindungen sind den analogen Chlorverbindungen sehr ähnlich; die feste ist aber gelb. Ihre Zusammensetzung ist dieselbe; sie zerfallen mit Wasser in Hydrobromsäure und phosphorige oder Phosphor-Säure.

Jod und Phosphor haben starke Verwandtschaft zu einander. Die Verbindung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temp. unter starker Erhitzung und fast jedesmaliger Feuerentwicklung. Gazzaniga hat gefunden, daß Phosphor und Jod bei gegenseitiger trockner Berührung selbst dann in (mehr oder weniger violette, von weißem Rauch umgebene, ziemlich lange anhaltende) Flamme ausbrechen, wenn sie durch Umgeben mit Frostgemisch auf 20—24 R. unter Null erkaltet sind. Ein Theil des Jods wird immer hiebei in verbundenem Zustande verflüchtigt. Die Produkte sind immer fest, theils schwarzgrau krystallinisch, theils pomeranzengelb, in der Hitze flüchtig.

Schwefel und Phosphor verbinden sich leicht in allen Verhältnissen, oft selbst unter Wasser mit Feuerentwicklung. Beim Zusammenschmelzen beider Stoffe unter Wasser darf man nur kleine Quantitäten anwenden, weil in dem Augenblicke ihrer Vereinigung das Wasser zuweilen mit Explosion zersetzt wird. Wenn man Phosphorchlorür der Wirkung von Phosphorwasserstoffgas in der Hitze aussetzt, so entbindet sich Wasserstoffgas, und es bleibt

Digitized by Google

Phosphorschwefel als eine gelbe feste Substanz ohne Anschein von krystallinischer Structur zurück, welche das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Phosphorsäure. Gleiche Theile Schwefel und Phosphor bilden ein bei gewöhnlicher Temperatur tropfbares Gemisch, das sich destilliren läßt und weit verbrennlicher ist, als der Phosphor. Setzt man der erwärmten, flüssigen Verbindung noch mehr Schwefel oder Phosphor zu, so krystallisirt nach einiger Zeit der überschüssige Schwefel oder Phosphor heraus. Chlorphosphor geht mit Schwefel eine Verbindung ein. Sie entsteht durch Zuleiten von Phosphorwasserstoffgas zu gereinigtem Chlorschwefel unter Entbindung von Salzsäure. Der Chlorschwefel verwandelt sich dabei in eine sehr zähe, gelbliche Flüssigkeit, welche durch Wasser allmählich unter Absatz von Schwefel und Geruch nach Schwefelwasserstoff zersetzt wird. — Leitet man lange Phosphorwasserstoffgas über 4tes Schwefelkalium, so verwandelt sich das Schwefelkalium in eine weiße, an der Luft zerfließliche, durch Wasser zersetzbare Masse, welche ein Phosphor-Schwefel-Kalium darstellt.

Phosphor und Kalium gehen zusammen eine Verbindung ein, unter Entwicklung von Licht; sie wirken aber mit weniger Energie auf einander, als Schwefel und Kalium. Phosphorkalium entsteht auch durch Glühen der verglasten Phosphorsäure mit Kalium, so wie durch Erhitzen des Kaliums in Phosphorwasserstoffgas. Diese Verbindung ist eine dunkelchocoladebraune Substanz ohne Metallglanz; erhitzt man sie aber mit einem großen Übermaß von Kalium, so verwandelt sich die Farbe derselben in dunkelgrau, und sie erhält einen beträchtlichen Glanz. An der Luft erhitzt, verbrennt das Phosphorkalium mit heller Flamme zu phosphorsaurem Kali. In Wasser geworfen, entwickelt es rasch, unter einiger Explosion, selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, scheidet festen Wasserstoffphosphor aus und bildet unterphosphorigsaures Kali. Das Natrium verhält sich zu dem Phosphor auf ähnliche Art, wie das Kalium. Wird Phosphor mit concentrirter Ätzlauge erhitzt, so entbindet sich Phosphorwasserstoffgas, und das Wasser enthält phosphorsaures Kali aufgelöst. Auch wenn Phosphor mit Ätzammoniakflüssigkeit erhitzt wird, entbindet sich Phosphorwasserstoffgas.

Phosphorcalcium wird erhalten, wenn man auf in einem Glaskolben über der Alkohollampe bis zum Rothglühen erhitzte reine Kalkerde kleine Stückchen Phosphor wirft, oder über glühende Kalkerde Phosphordämpfe leitet. Am besten bewerkstelliget man diese Verbindung auf die Weise, daß man gebrannten Kalk in einem enghalsigen, steinernen Gefäß vorsichtig bis zum Rothglühen erhitzt, und dann nach und nach den fünften Theil von so viel Phosphor, als der Kalk beträgt, zu einzelnen Stangen einträgt und jedesmal das Gefäß bedeckt. Ein Theil des Phosphors verbrennt hierbei; der größte Theil desselben geht aber mit dem Radical der Kalkerde (Calcium) in Verbindung, zugleich wird aber auch phosphorsaure Kalkerde erzeugt. Auch Cone (Pharmac. Centr. B. 1831. S. 63) hat eine, wiewohl etwas complicirte, Bereitung des Phosphorcalciums angegeben. Das Phosphorcal-

Digitized by Google

cium besitzt eine röthlichbraune Farbe, ist bei abgehaltener Feuchtigkeit ohne Geruch, zersetzt das Wasser sehr schnell, daraus Phosphorwasserstoffgas entwickelnd, das mit Geräusch und Flamme zerplatzt, während die gleichzeitig gebildete unterphosphorige Kalkerde in Wasser gelöst zurückbleibt. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit Glühen; wird es bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft liegend feucht, so entzündet es sich; daher es sorgfältig vor aller Feuchtigkeit geschützt werden muß. Wird es mit Salzsäure übergossen, so entbindet sich daraus Phosphorwasserstoffgas in großer Menge.

Der Phosphor verbindet sich auch mit dem Baryum und Strontium zu dem Phosphorcalcium ähnlichen Gemischen. Mit den Radicalen der eigentlichen Erden scheint der Phosphor sich nicht verbinden zu können. Mit den Metallen verbindet sich der Phosphor zu Phosphormetallen. Diese Verbindungen können auf einem der nachstehenden Wege bereitet werden: 1.) Man erhitzt das zerkleinerte Metall in einem hessischen Schmelztiegel bis zum Rothglühen, die leichtflüssigen Metalle aber erhitzt man nur etwas weniger stark, als erforderlich ist, sie in Fluß zu bringen, und wirft nun den sorgfältig mit Löschpapier abgetrockneten Phosphor in Stücken von 3 bis 4 Gran mit Hülfe einer kleinen Zange in den Tiegel. Ein Theil des eingetragenen Phosphors wird verbrennen, der andere aber sich mit dem Metalle verbinden. Man fährt mit dem Eintragen des Phosphors so lange fort, bis das Metall nichts mehr davon aufnimmt. Um die Verbindung des Phosphors mit dem Zink zu bewerkstelligen, muß man zugleich mit dem Phosphor etwas Harz auf das Zink werfen, um die Oxydation des Zinks zu verhindern. — Das zweite Verfahren besteht darin, daß man gleiche Theile verglaste Phosphorsäure und verkleinertes Metall in einem bedeckten Schmelztiegel heftig erhitzt. Dieses Verfahren ist aber nur bei sehr oxydirbaren Metallen, als dem Eisen, Zinn, Mangan u. s. w. anwendbar. Das auf diese Weise entstehende Phosphormetall wird als ein glänzendes Korn erhalten; das dabei sich zugleich mit bildende phosphorsaure Metall begibt sich, mehr oder weniger verglast, auf die Oberfläche des Phosphormetalls. — Das dritte Verfahren unterscheidet sich von dem vorhergehenden dadurch, daß man dem Phosphorglase und Metall $\frac{1}{16}$ ihres Gewichts Kohlenpulver zusetzt. Dieses Verfahren kann zur Bereitung aller Phosphormetalle, mit Ausnahme derer, die in einer hohen Temperatur zerstört werden, dienen. Die Kohle, der Phosphorsäure den Sauerstoff entziehend, bildet Kohlensäure, und der hergestellte Phosphor tritt mit dem Metall in Verbindung. Endlich entstehen 4.) auch Phosphormetalle beim Glühen der phosphorsauren Metalloxyde mit Kohle, einige auch durch Hineinleiten des Phosphorwasserstoffgases in die Metallauflösung.

Die Phosphormetalle sind fest und geruchlos, besitzen meistens einen Glanz, sind spröde, mit Ausnahme der des Zinks, Bleis und Zinnes; sie sind sämmtlich ohne Geschmack, unlöslich in Wasser, mehr oder weniger schmelzbar, und zwar leichtflüssiger, als das Metall, welches als Bestandtheil in diese Zusammensetzung eingeht, wenn dasselbe strengflüssig ist; hingegen sind sie schwerer schmelzbar, wenn das Metall sehr leichtflüssig ist. Die meisten

Digitized by Google

dieſer Verbindungen kryſtalliſiren; es ſcheint auch, daß einige derſelben durch Einwirkung einer ſehr ſtarken Hitze, wenigſtens zum Theil (in verſchloſſenen Gefäßen) zerſetzt werden. An trockner Luft verändern ſich die Phosphormetalle, bei gewöhnlicher Temperatur kaum merklich; dagegen werden ſie beim Glühen unter Luftzutritt zerlegt, wobei ſich ſowohl der Phosphor, als auch das Metall, wofern letzteres nicht ſehr ſchwer oxydirbar iſt, mit dem Sauerſtoff verbinden.

Der Phosphor wird in der Heilkunde ſowohl innerlich, als äußerlich angewendet. Die Löslichkeit des Phosphors in den verſchiedenen Auflöſungsmitteln deſſelben hängt im Allgemeinen ſehr von der Temperatur ab. Da der Phosphor, namentlich im fein zertheilten Zuſtande, den Sauerſtoff ſehr lebhaft angreift, ſo darf man ihn nur in ſehr geringer Menge den Arzneien beimiſchen, indem er ſich ſonſt in phosphorige Säure verwandelt. — Das phosphorhaltige Öl oder Phosphorliniment (Oleum phosphoratum seu Linimentum phosphoratum) wird erhalten, wenn man 12 Gran gut abgetrockneten und fein zerſchnittenen Phosphor in einer Phiole mit einer Unze Oliven-, Mohn- oder Mandelöl übergießt, und das Glas ſo lange in warmes Waſſer hält, bis der Phosphor geſchmolzen iſt, dann das verſtopfte Gefäß ſo lange, bis der Phosphor aufgelöſt erſcheint, anhaltend ſchüttelt. Nach Bucholz löſen 100 Th. Mohnöl 3 Th. Phosphor auf. Das erkaltete Öl gießt man vorſichtig von dem etwa unaufgelöſt gebliebenen oder ausgeſchiedenen Phosphor ab und bewahrt es in kleinen, gut verſchloſſenen Gläſern an einem dunklen Ort auf. Es hat die Eigenſchaft, im Dunkeln zu leuchten. — Ein phosphorhaltiges Fett iſt auf ähnliche Weiſe darzuſtellen; man ſchmelzt 50 Theile Schweinefett im Waſſerbade, ſetzt 1 Theil Phosphor zu, nimmt die Flaſche, wenn der Phosphor gelöſt iſt, aus dem Waſſerbade und ſchüttelt anhaltend bis zum Erkalten. Um den Phosphor zu Salben recht fein reiben zu können, ſetze man ein wenig Schwefel zu. — Der phosphorhaltige Äther iſt ſchon oben S. 290 beſchrieben worden. — Die Phosphor-Emulſion, die aus mit Eygelb oder Gummiſchleim abgeriebenem Phosphor und Waſſerzuſatz bereitet wird, enthält trotz aller darauf verwendeten Sorgfalt, da ſich der Phosphor immer an die Piſtille anzulegen pflegt, immer nur mechaniſch fein zertheilten Phosphor. Es iſt daher zweckmäßiger, das phosphorhaltige Öl mit Gummiſchleim zu verbinden und dann die erforderliche Quantität Waſſer zuzuſetzen.

Pigmenta. Farbſtoffe.

Die Farbſtoffe des Pflanzen- und Thierreichs ſind indifferente, eigenthümliche, einfach organiſche Verbindungen von ganz ſelbſtſtändiger Färbung, von denen wir aber nur wenige im ganz reinen Zuſtande kennen. In ihren Eigenſchaften ſchließen ſie ſich theils den extractivſtoffartigen, theils den harzartigen Subſtanzen an, theils beſitzen ſie ein ganz eigenthümliches Verhalten.

Digitized by Google

Viele derselben kommen als solche in den organischen Körpern schon gebildet vor, aus diesen zum Theil als Säfte ausfließend und an der Luft erhärtend. Öfters präexistiren diese farbigen Substanzen in den organischen Körpern nicht als solche, sondern werden erst durch Lufteinfluß, Wasser u. s. w. gebildet. Die extractivstoffartigen Farbstoffe werden mit Wasser oder verdünntem Alkohol ausgezogen, die harzartigen dagegen mit Alkohol, Äther oder alkalischen Flüssigkeiten. Die ausgezogenen oder gebildeten farbigen Substanzen werden am häufigsten zum Färben, wenige nur als Arzneimittel gebraucht. Sie erleiden von Chlor, gewöhnlich auch vom Sonnenlichte, von einer hohen Temperatur, von Salpetersäure u. s. w. eine Zerstörung. Auch schwefelige Säure bleicht die meisten Pflanzenfarben, indem sie ihnen entweder Sauerstoff entzieht und so die Farbe zerstört wird, oder indem sie sich mit ihnen zu farblosen Verbindungen verbindet, die durch andere Stoffe wieder zerlegt werden (s. Acid. sulphuros. S. 212). Übrigens haben die Farbstoffe in der Regel keine oder nur geringe Verwandtschaft zu Säuren, und diese sind gewöhnlich nur im Stande, die Farbe zu vermindern oder zu erhöhen, oder zu verändern, oder die farbige Substanz aus ihrer wässerigen Lösung niederzuschlagen. Gegen Basen haben aber mehrere derselben ziemlich starke Verwandtschaft und gehen mit ihnen zuweilen schöngefärbte Verbindungen (Lackfarben) ein. Durch Alkalien werden viele Farben auf eine den Säuren entgegengesetzte Weise verändert; daher ihre Anwendung als Reagentien. Aus den Versuchen Kuhlmann's geht hervor, daß der Sauerstoff die Hauptbedingung der organischen Färbung ist, und durch seine Entziehung mittelst desoxydirender Stoffe, vorzüglich bei blauen und rothen Farben, weniger bei gelben und grünen, beim Chlorophyll gar nicht, die Färbung aufgehoben oder geändert, durch dessen erneuerten Zutritt aber, wenn nicht vollkommene Zerstörung statt gefunden hatte, wieder hergestellt wird. — Rothe und blaue Blumen, welche durch schwefelige Säure entfärbt worden sind, erhalten durch Chlorgas ihre Farbe wieder.

Der extractive Farbstoff oder farbige Extractivstoff kommt besonders häufig im Pflanzenreiche, nur selten im Thierreiche vor. Blüthen und Früchte der Pflanzen sind vorzugsweise sein Sitz. Da er in Wasser und verdünntem Alkohol löslich ist, so werden die ihn enthaltenden Substanstanzen mit diesen Flüssigkeiten ausgezogen; doch muß er dann noch von den andern, gleichzeitig mit ihm gelösten Stoffen geschieden werden, was aber große Schwierigkeiten hat und Ursache ist, daß die meisten Farbstoffe noch nicht rein haben dargestellt werden können. Manche Farbstoffe, die eine den Säuren annähernde Natur haben, lassen sich durch essigsaures Blei trennen, indem sich der Farbstoff mit dem Bleioxyd nach Ausscheidung der Essigsäure oder auch mit dem unzersetzten Salze verbindet und dann durch Schwefelwasserstoff davon abgeschieden werden kann. Selten ist jedoch der auf diese Weise dargestellte Farbstoff ganz rein, sondern gewöhnlich noch mit Gerbstoff oder Extractivstoff verbunden. Der ganz reine extractive Farbstoff erscheint krystallinisch; gewöhnlich bildet er aber eine mehr oder weniger dunkel

Digitized by Google

Masse, die zerrieben ein lebhaftes gelbes, rothes oder blaues oder aus diesen Farben gemischtes Pulver gibt. Er ist geruchlos, besitzt meist einen herben, manchmal einen süßlichen Geschmack (welcher letztere jedoch auf nicht völlig getrennten Zucker hindeutet) und löst sich in Wasser und wässerigem Alkohol mit seiner eigenthümlichen Farbe auf. In absolutem Alkohol, Äther und Ölen ist er meist völlig unauflöslich.

Der harzige Farbstoff findet sich am häufigsten im Pflanzenreiche, kommt jedoch auch im Thierreiche vor und wird erhalten durch Ausziehen mit Alkohol oder Äther und Abdampfen oder Fällung daraus durch Wasser, oder durch Ausziehen mit verdünnter Ätzlauge und Fällung mit einer Säure. Die verschiedenen Beimischungen, mit denen er vorkommt, machen jedoch manche Modifikation bei seiner Darstellung nöthig. Der harzige Farbstoff ist dunkel gefärbt, theils pulverig, theils vom Ansehen eines Hartharzes oder eines Weichharzes, schmilzt meist in der Wärme; Wasser löst ihn entweder gar nicht, oder nur sehr wenig, Alkohol meist sehr leicht; Äther, flüchtige und fette Öle lösen einige Arten, andere nicht.

Über die Farben der Blüthen äußert sich Marquart (dessen Abh. über die Farben d. B.) dahin, daß es eigentlich nur 2 Blumenfarbstoffe, Anthokyan und Anthoranthin, gebe. Ersterer blau, von ertractivstoffiger Art; letzterer gelb, weniger veränderlich, harzartiger Natur. Beide entstehen aus dem Chlorophyll durch den Vegetationsproceß und zwar ersterer durch Entziehung von Wasser oder dessen Elementen, letzterer durch Aufnahme von Wasser. Die beiden Farbstoffe erzeugen alle Farbennüancen dadurch, daß sie entweder allein oder in Verbindung unter einander und mit andern Stoffen vorkommen. Außer diesen beiden Farbstoffen kommt in den rein weißen für sich, in gefärbten neben den andern Farbstoffen ein weißer oder sehr wenig gefärbter Extractivstoff, wahrscheinlich nichts als der farblose Zellensaft, und ein wenig gelblich gefärbtes Harz (Blumenharz) vor. Das Anthoranthin läßt sich, wenn es mit Blumenharz zusammen vorkommt, kaum von diesem trennen. Der farblose Extractivstoff ist leicht von Anthoranthin, schwer von Anthokyan zu trennen. Die Scheidung der beiden Farbstoffe von einander macht keine Schwierigkeit. — Man erhält die Farbstoffe nach Marquart leicht, wenn man die frischen, von Kelchen, Staubfäden und Fruchtknoten wohl gereinigten Blumenblätter bei 12—20° R. mit Alkohol von 85 PC. im Dunkeln digerirt. Rothe und violette Blumen werden dadurch stets erschöpft. Nur bei einigen gelben Blumen ist absoluter Alkohol und Äther, bei andern ein schwächerer Alkohol nöthig. Die so erhaltenen Tinkturen, welche bei gelben Blumen gelb, bei blauen Blumen farblos oder röthlich, selten blau oder grün, bei violetten Blumen farblos oder röthlich, bei rothen Blumen farblos, gelblich, röthlich oder auch ganz roth sind, und im farblosen Zustande von Säuren geröthet, von Alkalien gebläut oder gegrünt werden, verdampft man bei gelinder Wärme und erhält dadurch einen Rückstand, der meistentheils aus einem ertractiven und einem harzigen Bestandtheil (und zwar bei gelben Blumen meist aus Anthoranthin und

Digitized by Google

farblosem Extractivstoff, bei blauen, violetten und rothen aus Anthokyan und Blumenharz) zusammengesetzt ist, und durch Wasser getrennt werden kann. Der extractive Theil ist Anthokyan oder farbloser Extractivstoff, der harzige Anthoranthin oder Blumenharz.

Die farbigen Substanzen werden nach der Beschaffenheit ihrer Farbe und nach den Pflanzen oder den Pflanzentheilen, aus welchen sie gewonnen werden, benannt und eingetheilt.

I. Blaue Farbstoffe.

Die blauen Farbstoffe sind extractartiger Natur und finden sich meistens in den Blüthen der Pflanzen; in andern Pflanzentheilen, wie Blättern, Wurzeln, Früchten, sind verhältnißmäßig nur wenige vorhanden. Als besondere Arten des blauen Farbstoffs sind das Lackmus und der Indigo anzusehen. Rein blaue Blüthen finden sich im Allgemeinen seltner, als rothe und violette; manche, welche rein blau zu seyn scheinen, spielen bei näherer Untersuchung ins Violette. Auch viele weiße Blumen enthalten ein wenig Blau; so werden die meisten weißen Blumenblätter durch Alkalien gegrünt, und die geistige Tinktur weißer Blumen von Digitalis purpurea, welche blaßgelb erscheint, wird durch Säuren schwach geröthet, durch Alkalien schwach gegrünt. Nach Lerson wird auch das Blau der Blumen durch Alaun gegrünt. Nach Dierbach lassen sich die blauen Pflanzenfarben in zwei Reihen theilen: a.) blaue Farbstoffe der Blüthen und Früchte; man könnte sie Naturblau nennen, da die Farbe schon während des Lebens der Pflanze ausgebildet ist, wie z. B. in den Blumenblättern der Viola odorata, Iris germanica, Aquilegia vulgaris, der Kornblume ꝛc., b.) blaue Farbstoffe der Ernährungsorgane (Wurzeln, Stengel, Blätter). Sie sind selten während des Lebens ausgebildet, sondern scheinen sich durch eine anfangende chemische Entmischung zu entwickeln. Diese Stoffe könnte man chemisches Pflanzenblau nennen. Hieher gehören der Indig und das Lackmus. Hünefeld will die blauen Farbstoffe, welche schon in der lebenden Pflanze als solche erscheinen (Dierbach's Naturblau), actuell organische, das chemische Pflanzenblau Dierbach's Destructionsfarben genannt wissen, von letztern jedoch Indigo und Lackmus als Entmischungsfarben abschneiden. Die blauen Farbstoffe sind sämmtlich in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich, werden durch Licht ꝛc. leicht zerstört, daher viele blaue Blumen schon beim Trocknen ausbleichen, durch Säuren in roth, durch Alkalien in grün, dann gelb umgeändert und durch Bleiessig aus ihren Lösungen blau oder blaugrün gefällt. Gewöhnliches Brunnenwasser, wenn es kohlensaure Kalkerde oder Alkalien enthält, reagirt auf das Pflanzenblau, wie verdünnte Alkalien; es verdunkelt also dieselben und verwandelt sie endlich in Grün. Diese Wirkung kann auch destillirtes Wasser äußern, wenn es aus Brunnenwasser destillirt worden ist, welches kohlensaures Ammoniak enthält. Reines destillirtes Wasser nimmt den Farbstoff mit blauer oder blaurother

Digitized by Google

Farbe auf. Die wässerigen Lösungen des blauen Farbstoffs sind von verschiedener Beständigkeit, was an den verschiedenen Stoffen liegt, die das Wasser ausserdem aufnimmt.

Von den blauen Farbstoffen der Blüthen ist in pharmaceutischer Beziehung der blaue Farbstoff der Veilchen besonders merkwürdig, der in einem besondern Artikel (s. Syrup. Violar.) näher betrachtet werden wird. An diesen reiht sich auch der Farbstoff anderer officineller Pflanzen, z. B. der Glockenblume, Lavendel, Aquifolium ꝛc. an. Auch manche rothe Blüthen sind eigentlich blau und haben die rothe Farbe einer vorherrschenden Säure zu verdanken.

Der blaue Farbstoff der Beeren findet sich meist nur in der Oberhaut, bei Actea spicata und Ligustrum vulgare aber auch im Fleisch. Mehrere rothe Pflanzensäfte werden als Arzneimittel angewendet, z. B. der Saft der Heidelbeeren, der Maulbeeren, der Hollunderbeeren (s. Syrupi).

Das Blau der Wurzeln scheint mit dem der Beeren übereinzukommen; der nehmliche Fall findet auch wohl mit dem Blau der Blätter statt. Der Farbstoff des braunen Kohls, mit dem der Veilchen übereinkommend, wird als Reagens auf die Säuren angewandt.

Das Lakmus ist das durch Einwirkung von Ammoniak auf Flechtenroth entstandene Flechtenblau, auf welches wir weiter unten bei Betrachtung der rothen Farbstoffe zurückkommen werden.

Der Indigo ist schon oben Seite 843 abgehandelt worden.

II. Gelbe Farbstoffe.

Die Farbstoffe, welche unter dieser Rubrik zu betrachten sind, haben nicht alle eine gelbe Farbe, sondern manche derselben, wie z. B. das Fernambucgelb, eine ins Rothe, andere eine ins Braune, manche auch eine ins Grüne ziehende Farbe.

Der gelbe Farbstoff der Blüthen, das Anthoranthin, ist harzartiger Natur, weniger durch Reagentien veränderlich, als der blaue Farbstoff, läßt sich zuweilen schon durch Wasser, zuweilen nur durch Äther ausziehen; in den meisten Fällen ist er jedoch in Wasser unlöslich, in gewöhnlichem Alkohol löslich. Diese Verschiedenheiten hängen wahrscheinlich von der Art der Verbindung ab, in welcher der gelbe Farbstoff vorhanden ist. Äther, ätherische und fette Öle lösen ihn allemal auf. Vitriolöl färbt das trockne Anthoranthin dunkelindigblau; die Farbe geht später in dunkelroth über und verschwindet, sobald die Säure Wasser anzieht. Alkalien wirken wenig darauf ein.

Die im Herbst gelb gewordenen Blätter der Pflanzen enthalten einen eignen gelben Farbstoff, den Berzelius Xanthophyll genannt hat.

Die gelben Farbstoffe sind theils extractiver, theils harziger Natur.

Zu den erstern gehören:

Das Morin von Chevreul aus Morus tinctoria erhalten. Es krystallisirt in gelben Nadeln und oxydirt sich, eine orangerothe Farbe annehmend,

Digitized by Google

wenn es in seiner Auflösung der Luft ausgesetzt wird. Man kennt auch ein weißes Morin, das in blassen Krystallen anschießt, und dessen wässerige Lösung durch schwefelsaures Eisenoxyd granatroth gefärbt wird.

Das Quercitronengelb, aus dem Holze von Quercus tinctoria dargestellt. Die mittlere Rinde dieses Baums, welche diesen Farbstoff enthält, kommt im gemahlenen Zustande unter dem Namen Quercitron in den Handel. Wasser zieht den gelben Farbstoff daraus aus, der durch Verdampfen des Auszugs zur Krystallisation, Auflösen der Krystalle in Alkohol und Verdampfen rein dargestellt werden kann. Das Quercitrongelb bildet dem Musivgolde ähnliche Lamellen und Schuppen, ist in Wasser und Äther schwer löslich, leichter in Alkohol, und ist dem Morin übrigens sehr ähnlich. Auf durch Kalk gebräuntes Curcumäpapier reagirt es schwach sauer; setzt man die wässerige Lösung desselben der Luft aus, so bekommt sie einen Stich ins Rothe. Mit Alaunauflösung gibt das Quercitrin eine sehr langsam sich abscheidende, schön gelbe Verbindung.

Das Waugelb, Lutolin, in allen Theilen der Reseda lutea enthalten, ist flüchtiger Natur und kann durch Sublimation in gelben, durchscheinenden, nadelförmigen Krystallen erhalten werden. In Wasser ist es nur wenig, leichter in Alkohol und Äther löslich. Mit Kalilauge nimmt es ein goldgelbe, an der Luft allmählig braun werdende Farbe an. Gegen Lakmus verhält es sich mehr sauer, als basisch.

Das Saflorgelb ist im Carthamus tinctorius neben einem rothen, harzigen Farbstoff enthalten. Es wird in nicht ganz reinem Zustande als eine dunkelbraungelbe Masse gewonnen, wenn man den Saflor mit Wasser extrahirt, den Auszug verdampft, das trockne Extract mit Alkohol behandelt, die alkoholische Tinktur verdampft und zuletzt mit Schwefelätherweingeist den Farbstoff aufnimmt. Das Saflorgelb besitzt einen stechend salzigen und bittern Geschmack, ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich, die wässerige Lösung, schwach sauer reagirend, geht leicht, unter stinkendem Knoblauchgeruch, in saure Gährung über, wird durch Chlor entfärbt, gibt mit Säuren braune oder gelbe, in Alkalien lösliche, mit Zinnsolution und Bleizucker gelbe Niederschläge und wird durch Alkalien dunkelrothgelb gefärbt. Es ist als Arzneimittel empfohlen worden.

Ähnliche gelbe, bitter schmeckende, farbige Substanzen sind enthalten in den Blättern und Stengeln von Datisca cannabina (Datiscagelb, welches dauerhaft gelb färbt), in den Narcissen (Narcissengelb, das braun, in dünnen Lagen aber gelb erscheint und an der Luft zerfließt), in dem Färberginster, in der Scharte, in den Birkenblättern, in den unreifen Kreuzbeeren, Färberdorn und vielen andern Pflanzen mehr.

Das Berberisgelb (Berberin), so wie das Rhabarbergelb, hat bereits oben bei den Extracten (1. B. S. 671. und S. 691) eine Stelle gefunden. Das Letztere, von Brandes Rhein genannt, läßt sich nach folgenden 2 Methoden rein darstellen, die hier noch eine Stelle finden müssene 1.) Man zieht Rhabarberpulver mit Äther aus, destillirt den Äther wieder

Digitized by Google

ab, so daß nur wenig im Rückstande verbleibt, und überläßt die Flüssigkeit sich selbst, wobei sich daraus kleine braungelbe Krystallkörner absetzen; diese befreit man durch Pressen von der Mutterlauge und löst sie dann in kochendem 75 PC. Alkohol auf; beim Erkalten scheiden sie sich nun in reinerer Gestalt aus. Durch ein- oder mehrmaliges Auflösen und Umkrystallisiren erhält man das Rhein völlig rein. 2.) Die Rhabarberwurzel wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol wieder abdestillirt, der Rückstand mit Wasser bis zur starken Trübung angerührt, mit ziemlich viel Salpetersäure vermischt und unter öfterem Umrühren 4 Monate lang an einem temperirten Ort bei Seite gestellt. Nach dieser Zeit, wo die meisten der Reindarstellung des Rheins hinderlichen Substanzen zerstört worden sind, mischt man so lange Wasser hinzu, bis dadurch keine Trübung mehr entsteht, worauf man das Gefällte, worin das Rhein enthalten ist, auf einem Filter sammelt, und daraus die Säure auswäscht. Nach dem Trocknen behandelt man es bis zur völligen Erschöpfung mit Äther; hierbei wird eine dunkelgelbe Flüssigkeit erhalten, die man mit ein wenig frisch gefälltem Bleioxyd vermischt, welches daraus allen Gerbstoff aufnimmt, wobei aber nicht zu verhindern ist, daß sich nicht auch Rhein damit verbindet, wodurch es eine rothe und in Berührung mit Luft eine violette Farbe annimmt. Die Ätherlösung enthält indessen jetzt den reinen Farbstoff. Der größte Theil des Äthers wird abdestillirt, und der Rückstand auf einer flachen Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Rhein in hochgelben Krystallkörnern von ausgezeichneter Schönheit anschießt, welche sich aber an den äußeren Rändern der Flüssigkeit etwas ins Purpurrothe ziehen. Aus dem Bleioxyd kann mit neuem Äther noch viel Rhein ausgezogen werden. Zwischen den Krystallkörnern, welche so erhalten werden, bemerkt man mit einem Microscop kleine, durchscheinende, fast farblose Blättchen. Aber diese verhalten sich doch wie Rhein, und scheinen sich durch nichts anders zu unterscheiden, als durch eine durch deutlichere Auskrystallisirung bewirkte größere Dichtigkeit. Zersetzt man das rothgefärbte Bleioxyd mit Äther und wenig Schwefelsäure, so erhält man noch mehr Rhein, welches eben so rein ist, wie das Vorhergehende; dabei bleibt die Verbindung der Schwefelsäure mit dem Gerbstoff ungelöst zurück. Die Masse, welche der Äther ungelöst zurücklässt, wird zu Pulver zerrieben und mit einem Gemisch von 3 Theilen Wasser und einem Theil Salpetersäure behandelt, welche letztere dabei zersetzt wird; die Einwirkung ist gegen das Ende durch Wärme zu unterstützen, bis die Salpetersäure keine Wirkung mehr ausübt. Wird das dabei ungelöst Gebliebene auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und mit Äther und Bleioxyd, wie zuvor, behandelt, so erhält man eine neue Quantität Rhein. Dieses Verfahren gründet sich auf die Löslichkeit des Rheins in Äther und auf seine Eigenschaft, durch Salpetersäure nicht zerstört zu werden..

Jonas hat auch aus dem krystallinischen gelben Überzug, welcher oft an den Wänden der zur Aufbewahrung der tinct. Rhei aquosa dienenden Gefäße beobachtet wird, Rhabarbergelb folgendermassen dargestellt:

Digitized by Google

Er spülte das Gefäß zuerst mit reinem Wasser aus, bis der Anflug rein gelb erschien, ließ etwas abtrocknen und goß dann so viel Vitriolöl in das Gefäß, bis der Anflug mit dunkelrosenrother Farbe aufgelöst war. Die Auflösung verdünnte er mit dest. Wasser, filtrirte das ausgefällte reine Rhabarbergelb ab und wusch es aus. Man kann das Rhabarbergelb ebenfalls auch mit Ammoniak oder Kali, in denen es sich ebenfalls auflöst, herausschaffen, doch geschieht die Auflösung schwieriger. — Aus dem Abspülungswasser kann man durch Zusatz von etwas Ammoniak und darauf von überschüssiger Schwefels. bei gelinder Wärme noch etwas rothgelb gefärbtes Rheum abscheiden. Trocknet man das Filter mit dem Rhabarbergelb und erhitzt es in einer Glasröhre über der Spirituslampe, so verflüchtigt sich das Rhabarbergelb in gelben Dämpfen, welche sich zu einer gelben, etwas brenzlich riechenden Flüssigkeit condensiren, aus der sich mit der Zeit feine, farblose, sauer reagirende Krystalle ablagern. — Mengt man das aus den innern Theilen der moscovitischen Rhabarber erhaltene hellgelbe Pulver mit gleichen Theilen Federalaun, trocknet bei 80° und erhitzt in einer Retorte mäßig, so erhält man gelbe Dämpfe, die sich zu einer gelben, an Äther wenig abgebenden, in Alkohol vollständig löslichen Flüssigkeit condensiren. Zu den gelben harzigen Farbstoffen gehören: Das Curcumegelb (Curcumin), welches sich aus der Wurzel von Curcuma longa mittelst Alkohol darstellen läßt: es erscheint in Masse bräunlichgelb, gepulvert hochgelb, ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und wird durch Alkalien braunroth, von Borarsäure roth gefärbt. Wegen seiner Wirkung auf Alkalien wird es häufig als Entdeckungsmittel derselben angewandt (s. unten bei den Reagentien).

Das Gummiguttgelb ist aus Gummigutt mittelst Alkohol auszuziehen und bleibt nach dem Verdunsten des letztern als eine rothe harzähnliche Substanz zurück, welche gepulvert eine gelbe, glänzende Farbe annimmt. Es ist fast geruch- und geschmacklos, wirkt aber drastisch, löst sich nicht in kaltem Wasser, aber leicht in Alkohol, Ätzlauge, Äther, Säuren und Kalkwasser. Letzteres wirkt besonders in der Wärme sehr schnell auf diesen Farbstoff, damit gleichsam eine ölige Flüssigkeit von dunkelrother Farbe bildend, die, zur Trockne verdunstet, eine Art schwarzer Seife darstellt. Die Auflösung dieser Seife, so wie die Auflösung des Gummiguttgelb in Ätzlauge, wird durch Kalkwasser, erdige und Metallsalze meistens gelb, durch Eisenvitriol aber braun und durch Kupfersalpeter grün gefällt.

Das Carotin, Möhrengelb, aus Daucus carota von Wackenroder dargestellt. Dieß erscheint in kleinen rubinrothen Schuppen, welche sich unter dem Mikroskop als geschobene, vierseitige Tafeln zeigen. Es ist geruch- und geschmacklos, reagirt nicht auf die gefärbten Papiere, löst sich nicht in Wasser, aber wohl in Alkohol und Äther und besonders in fetten Ölen, die es schön gelb färbt (s. auch succus Dauci insp.)

Andere ähnliche, nur in Alkohol und Äther lösliche gelbe Farbstoffe enthalten die Rinde von Rhamnus Frangula, die Wollblumen, Hagebutten und viele andere Pflanzen.

Digitized by Google

Das Parmelgelb ist, mit einem andern rothen Farbstoff verbunden, in Parmelia parietina enthalten, einer Flechte, die zuweilen als Arzneimittel angewendet wird, und wurde von Herberger (Buchn. Rep. 47. S. 179) abgesondert dargestellt. Es bildet sehr kleine gelbe Krystallkörnchen, die sich bis zu einem gewissen Grade unverändert sublimiren lassen, jedoch nicht ohne Einmischung von Zersetzungsprodukten. In Wasser ist es unlöslich, löslich in Alkohol, Äther und ätherischen Ölen.

Das Orleangelb macht den wichtigsten Bestandtheil des Orleans aus, welcher letzterer als ein schön rother Teig die Samenkörner in den Schoten von Bixa orellana umgibt und getrocknet unter obigem Namen als Farbematerial versendet wird. Der Orlean ist von sehr hoher, dunkelziegelrother, ins Oranienfarbige übergehender Farbe, ebener Oberfläche, etwas spröde und sehr zerbrechlich, theilt dem Wasser eine gelbe Farbe mit und wird vom Alkohol und Äther dem größten Theil nach aufgelöst. Das daraus dargestellte Orleangelb ist in Äther und Alkohol leicht löslich, färbt die mit Alaun behandelte Seide schön und dauerhaft gelb, wird aber an der Luft allmählich roth.

III. Rothe extractive Farbstoffe.

Die rothe Farbe der Blumenkronen von Rosen, Gichtrosen, Klatschrosen, Nelken ꝛc., die mittelst Alkohol, nachdem man vorher die harzigen, fetten und wachsartigen Bestandtheile durch Äther möglichst entfernt hat, ausgezogen werden kann, ist eine dunkelrothe Masse oder hochrothes Pulver, das in Wasser und verdünntem Alkohol leicht, in Äther und Ölen aber nicht löslich ist. Durch Zusatz von Säure erhöht sich die rothe Farbe, Alkalien verändern sie in blau, dann grün, endlich in gelb und Bleiessig fällt sie grün oder gelb, Bleizucker aber blau oder violett. Durch Chlor und Sonnenlicht wird diese Farbe gewöhnlich schnell gebleicht.

Der rothe Farbstoff der Kirschen und schwarzen Johannisbeeren kann nicht als ein durch Säuren geröthetes Blau angesehen werden, sondern ist ursprünglich roth. Der Saft dieser Früchte wird von Bleizucker blau gefällt; aber diese Niederschläge sind äpfelsaures und zitronensaures Bleioxyd, womit der Farbstoff verbunden ist, und es kann dieser, noch etwas durch freie Säure verunreinigt, daraus mit einer genau getroffenen Menge von Schwefelwasserstoff ausgezogen werden. Sind dann die Säuren durch Kreide geschieden und durch etwas Kalk der aufgelöste, neutrale, äpfels. Kalk ausgefällt worden, so vermischt man die filtrirte Flüssigkeit mit ein wenig essigsaurem Blei, trennt den anfänglich sich bildenden blaugrünen Niederschlag, der etwas äpfels. Bleioxyd beigemengt enthält, und fällt nun durch ferner zugesetztes essigsaures Bleisalz aus der Flüssigkeit alles aus. Der jetzt entstandene grüne Niederschlag wird nun durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, der hinterbleibende Farbstoff in absolutem Alkohol aufgelöst und durch Abdestilliren des Alkohols derselbe als eine schön rothe, durchscheinende, glänzende Masse erhalten. Einen ähnlichen

Digitized by Google

rothen Farbstoff enthalten die im Herbst roth gewordenen Blätter von Kirschen und rothen Johannisbeeren; nur weicht derselbe in der Farbe etwas ab, welche ein wenig dunkler roth und mehr blutroth ist, so wie dadurch, daß seine Verbindungen grün oder gelb sind, während die des Farbstoffs der Kirschen und Johannisbeeren grün oder blau erscheinen.

Das Fernambukroth macht einen Bestandtheil des Fernambukholzes aus und läßt sich daraus nach Chevreul darstellen, wenn man den wässerigen Aufguß des Holzes zum Verjagen der darin enthaltenen Essigsäure zur Trockne verdampft, den in Wasser gelösten Rückstand mit Bleioxyd schüttelt, welches noch etwas Säure aufnimmt, dann zur Trockne abdampft und mit Alkohol auszieht, hierauf die rothgelbe Tinktur zur Verjagung des Alkohols mit Wasser kocht, die wässerige Flüssigkeit zur Fällung des Gerbstoffs mit Leimlösung versetzt, zur Trockne abdampft, den Rückstand mit Alkohol aufnimmt und die so erhaltene gelbe Tinktur wieder verdampft. Das Fernambukroth krystallisirt in kleinen orangefarbenen Nadeln, die in der Hitze zum Theil flüchtig zu seyn scheinen, größtentheils aber zersetzt werden, ein saures, ammoniakalisches Destillat liefern und sich in Wasser, Alkohol und Äther auflösen. Die wässerige Auflösung desselben wird durch starke Säuren anfangs blässer, dann bei größerer Menge der Säure, unter Absatz von Flocken roth, durch Hydrothionsäure und schweflige Säure gebleicht, durch starke Säuren aber dann wieder geröthet; sie wird durch Alkalien-, Blei- und Zinnoxyd purpurviolett gefärbt und ebenso gefällt; Alaunerde fällt daraus eine rothe Lackfarbe. — Den aus dem Fernambukholz dargestellten wässerigen Auszug, die sogenannte Fernambuktinktur, wendet man als Reagens (besonders zur Erkennung der Alkalien) an, häufiger aber noch das mit dieser Tinktur gefärbte Fernambukpapier (s. Reagent.)

Das Blauholzroth, Hämatin, aus dem Blauholz dargestellt, ist bereits oben bei Extr. lign. Campech. 1. B. S. 717 beschrieben worden.

Das Flechten- (Orseille und Lakmus-) Roth ist nicht schon in Lichen Roccella enthalten, sondern bildet sich erst durch gemeinschaftliche Einwirkung des Ammoniaks und der Luft auf einen andern Bestandtheil der Flechte, der nicht gefärbt ist und von Heeren den Namen Erythrin erhalten hat. Die Darstellung des Erythrins aus der Roccella kann auf 2 verschiedenen Wegen statt finden, und zwar: 1.) mittelst Alkohol und 2.) mittelst Ammoniak. Mit letzterem geht es am besten. Man übergießt das zermahlene Moos mit wenig ganz concentrirtem aber kaltem Salmiakspiritus, knetet es damit einige Zeit lang recht gut durch, verdünnt die erhaltene röthliche Auflösung mit kaltem Wasser, seihet die Flüssigkeit ab und vermischt sie mit Chlorcalciumlösung, wodurch roccellsaure Kalkerde niederfällt. Die Flüssigkeit wird vom Niederschlag abfiltrirt und ist nun rothgelb; sie wird mit Salzsäure vermischt, bis sie einen geringen Überschuß davon bekommen hat, wobei sich alsdann das Erythrin in Gestalt einer halbdurchsichtigen, schwachgelben Gallerte abscheidet. Man erhitzt nun das Gemisch bis zum Kochen, wodurch sich das Erythrin wieder auflöst und nachher beim Erkalten in Pulverform

Digitized by Google

abscheidet. Um es vollkommen rein zu erhalten, muß es wieder in lauem Alkohol aufgelöst und mit Blutlaugenkohle digerirt werden, wo es aus der filtrirten Auflösung bei Zusatz von dem anderthalbfachen Volumen kochenden Wassers nach dem Erkalten farblos niederfällt.

Das Erythrin erscheint als ein zartes, weißes Pulver, öfters mit einem Stich ins Rothe; unter dem Mikroskop aber betrachtet stellt es kleine, zuweilen zusammengehäufte Kügelchen dar. Es ist geruch- und geschmacklos, luftbeständig, röthet schwach Lakmus; etwas über den Siedpunkt des Wassers erhitzt, schmilzt es zu einer dickflüssigen, durchsichtigen Masse, die nach dem Erkalten wieder hart und spröde wird. In höherer Temperatur schäumt es, verflüchtigt sich zum Theil, sich an den Wänden der Röhre zu farblosen Tröpfchen verdichtend, während ein anderer verkohlt, ohne daß Ammoniak entsteht. Beim Erhitzen an freier Luft brennt es, wie ein Harz, mit lebhafter, rußender Flamme. Es löst sich in 170 Theilen kochenden Wassers zwar auf, scheidet sich aber während des Erkaltens wieder aus. Von kochendem Alkohol von 0,819 erfordert es 2,29 Theile, während es sich bei + 12 nur in 22,5 Th. Alkohols auflöst. Die kochendheiße Auflösung gesteht beim Erkalten. In Äther ist es völlig, in Terpentinöl wenig oder ebenfalls gar nicht löslich. Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es unter Zersetzung auf, Essigsäure im Sieden ohne Zersetzung; beim Erkalten scheidet es sich aber wieder ab; Salzsäure wirkt nicht lösend auf das Erythrin. Ätzende Alkalien und deren Carbonate lösen es leicht auf; durch Säuren kann es daraus in unverändertem Zustande wieder niedergeschlagen werden. Die ammoniakalische Lösung scheidet sogar während der Verflüchtigung des Ammoniaks das Erythrin unverändert wieder ab. Werden aber die alkalischen Lösungen erhitzt, so entstehen aus dem Erythrin neue Stoffe. Wird es beim Ausschluß der Luft mit kohlensaurem Ammoniak gekocht (indem man eine kohlensaure Ammoniaklösung in einem gläsernen Digerirgefäß zum Kochen bringt und hierauf Erythrin hinzufügt, damit letzteres sich gleich Anfangs in einer mit Ammoniakdämpfen durchdrungenen Wasseratmosphäre, und nicht in gewöhnlicher Atmosphäre befinde), dann das Kochen bis zum gänzlichen Verschwinden des Ammoniaks fortgesetzt, und die Flüssigkeit alsdann behutsam eingetrocknet, so erhält man eine bräunliche, schwach adstringirend, dabei etwas bitterlich schmeckende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse, welche den Namen Erythrinbitter erhalten hat. Auch durch Kochen des Erythrin mit Alkohol wird es in einen neuen Stoff (Pseuderythrin) verwandelt, der in großen, dünnen, schneeweißen Blättchen und langen Nadeln krystallisirt, in Wasser schwer löslich ist, sehr leicht schmilzt, aber bei Behandlung mit Ammoniak kein Erythrinbitter gibt.

Wird das Erythrin aber der gemeinschaftlichen Einwirkung von Sauerstoff (atmosph. Luft) und schwachem, wässerigem Ammoniak bei gelinder Hitze ausgesetzt (indem man 1 Theil Erythrin in einem weiten, langhalsigen Kolben mit 20 Theilen Wasser übergießt, etwas Ammoniak zusetzt, die bald entstehende farblose Auflösung hierauf auf einen warmen Ofen stellt, sie von

Digitized by Google

Zeit zu Zeit umschüttelnd), so nimmt die Auflösung schnell eine braune Farbe an, die dann in Blutroth und später in dunkles Weinroth übergeht. Die weinrothe Flüssigkeit enthält nun 3 verschiedene Stoffe, nehmlich a.) Flechtenroth, b.) eine eigene gelbliche Substanz und c.) eine weinrothe Materie, die sich in Flechtenroth verwandeln läßt. Ganz dasselbe geschieht auch mit dem Erythrinbitter, so daß es scheint, als bilde sich immer zuerst dieses, und nachher das Flechtenroth. Die weinrothe Flüssigkeit erscheint im verdünnten Zustande klar, trübt sich indessen bei stärkerer Concentration; setzt man sodann kohlensaures Ammoniak in fester Form zu, so lange sich noch durch dessen Auflösung ein Niederschlag bildet, so besteht dieser aus einer Verbindung von Flechtenroth mit der gelben Substanz. Dieser Niederschlag entsteht auch durch Kochsalz, Salmiak und andere leicht lösliche Salze. Die feuerbeständigen fixen Alkalien und alkalischen Erden geben zwar mit dem Erythrin eine braune Färbung, vermögen aber kein Flechtenroth damit zu erzeugen. Der auf die eben angezeigte Weise erhaltene kastanienbraune Präcipitat nimmt durch Trocknen einen ausgezeichneten, gelben Metallglanz an, so daß ein mit demselben überzogenes Filtrum das Ansehen von Goldpapier erhält. Wird etwas davon auf eine Glasplatte gerieben und polirt, so erscheint es bei durchfallendem Lichte mit röthlich violetter Farbe. Unlöslich in Wasser und in Ammoniak, löst er sich doch in Ätzlauge mit äußerst schöner blendend violetter Farbe, in Alkohol aber mit carmoisinrother Farbe auf. Wird die alkoholische Auflösung zur Trockne gebracht, so lassen sich jetzt die beiden Stoffe, was vorher der Fall nicht war, durch Behandeln mit verdünntem Ammoniak trennen, welches das Flechtenroth mit Hinterlassung der gelben Substanz auflöst, und das erstere nach dem Verdampfen in Form einer dunkelrothen, etwas ins Violette sich neigenden, Masse zurückläßt. Das reine Flechtenroth ist in Wasser schwer, in Äther gar nicht, in Alkohol dagegen leicht, und zwar mit brennendem Carmoisinroth auflöslich. Durch Verdunsten der alkohol. Lösung erhält man es als mattglänzende, firnißartige, die schräg einfallenden Lichtstrahlen mit gelbröthlichem Metallglanze reflektirende Masse. In ätzenden und kohlensauren Alkalien löst es sich mit prächtig violetter Farbe auf, aus dieser Auflösung fällen Säuren das Flechtenroth als ein schön carminrothes Pulver, dagegen wird die alkohol. Lösung des Flechtenroths durch freie Säuren nur heller gefärbt, aber nicht präcipitirt. Von Schwefelwasserstoff wird das Flechtenroth gebleicht; aber bei Verflüchtigung des Gases kommt die Farbe wieder zum Vorschein.

Das weinrothe Pigment, welches nach Abscheidung des mit gelbem Farbstoff verbundenen Flechtenroths durch kohlensaures Ammoniak in der über diesem Niederschlag stehenden weinrothen Flüssigkeit enthalten ist, gibt, zur Trockne verdunstet, eine weinrothe, durch Alkalien die Farbe nicht verändernde Masse, die, bis zur beginnenden Zersetzung erhitzt, wobei sie in halbgeschmolzenem Zustande übergeht, plötzlich ein reineres und dunkleres Roth annimmt, und sich in Flechtenroth verwandelt.

Digitized by Google

Das Flechtenroth ist die Grundlage des im Handel vorkommenden Farbmaterials, welches den Namen Orseille führt. Die Orseille ist ein röthlicher Farbenteig, der aus Lichen Roccella, Lichen tartareus und noch andern Flechten mehr auf die Weise erhalten wird, daß man die gemahlenen Flechten mit einer ammoniakalischen Flüssigkeit (faulem Urin), dann Zusatz von Alkalien oder Kalk in eine Art Gährung bringt, wobei man den Luftzutritt gestattet. Das in den Flechten enthaltene Erythrin verwandelt sich hierbei in Flechtenroth, und da die Orseille nur wahres Flechtenroth enthält, so muß sich während des Bildungs-Processes dieses so eben genannten Farbstoffs auch das weinrothe Pigment im Laufe der Operation wahrscheinlich in eigentliches Flechtenroth umgebildet haben. Der Absud der Orseille ist ist dunkelkarmoisinroth, ins Violette spielend, entfärbt sich zwar in verschlossenen Gefäßen, nimmt aber an der Luft wieder die vorige Farbe an. Alkohol bildet mit der Orseille eine karmoisinrothe, sich nicht so leicht im Verschlossenen entfärbende Tinktur. Der Persio und Cudbear sind nicht wesentlich von der Orseille verschieden, indem auch ihre Bereitungsart damit übereinstimmt, nur daß man die Masse an der Luft trocken werden und dann fein mahlen läßt. Der Persio und das Cudbear stellen ein rothviolettes, kaltes Wasser nur schwer aufnehmendes Pulver von nicht unangenehmem Geruch dar.

Durch längere Einwirkung des Ammoniaks auf die genannten Flechten, erzeugt sich aus dem Erythrin das Lakmusblau. Zur Darstellung desselben weicht man Lichen Roccella, so wie andere Erythrin enthaltende Flechten, mit Urin, gelöschtem Kalk und Pottasche ein, wo eine Art faulender Gährung eintritt, und rührt das Gemenge öfters um. Ist dann die Farbe des Gemenges in Blau übergegangen, so wird es auf einer Mühle gemahlen, durch ein Haarsieb gedrückt, in die Form eines Vierecks gebracht und dann getrocknet. Es ist wahrscheinlich, daß der Erzeugung des Lakmus (Flechtenblaus) erst jene von Flechtenroth vorausgehen muß, welche Vermuthung auch dadurch unterstützt wird, daß die käufliche Orseille, wenn sie lange Zeit hindurch in stets feuchtem Zustande aufbewahrt wird, endlich sich ganz in Lakmus-Pigment umwandelt und daher eine dunkelviolette, ins Blaue sich neigende Farbe annimmt. Guter Lakmus ist schön veilchenblau, geruch- und geschmacklos und in Wasser, so wie in Alkohol löslich. Verdünnte Lösungen erscheinen rein blau. Schon sehr verdünnte und sehr schwache Säuren ändern das Lakmusblau in Roth, weshalb es sich zu einem sehr empfindlichen Reagens auf freie Säuren eignet (s. Reagentien). Alkalien stellen die blaue Farbe wieder her, ohne, im Überschuß angewandt, Grün zu erzeugen. Die Auflösung des Lakmus bleicht sich in verschlossenen Gefäßen allmählig, nimmt aber bei Zutritt der Luft ihre vorige Farbe wieder an. Chlor, Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff bleichen sie auch, welches auch unter gewissen Umständen durch Zinnchlorür, Schwefelammonium, Eisenoxydulhydrat u. s. w. erfolgt. Auf Zusatz von Chlorbaryumlösung zur wässerigen Lakmustinktur entsteht ein blauer Niederschlag, mit Barytwasser dagegen ein carmoisinrother.

Digitized by Google

Vom Flechtenroth unterscheidet sich das Flechtenblau nicht nur durch seine Farbe, sondern auch vorzüglich durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser. Das Flechtenroth läßt sich auch durch überschüssig zugesetztes Alkali nicht in Flechtenblau verwandeln; das geröthete Flechtenblau dagegen wird durch Alkalien sogleich wieder gebläut. Flechtenroth und Flechtenblau, jedes für sich durch Schwefelsäure geröthet, zeigen, wenn sie mit überschüssigem Kalk gekocht werden, sehr verschiedene Farben; ersteres ein ins Violette sich neigendes Roth, letzteres aber ein ins Blaue ziehendes Violett. Ferner liefert das Flechtenblau mit Säuren klare rothe Flüssigkeiten; das in Alkalien gelöste Flechtenroth hingegen wird eben dadurch als ein in Wasser unauflöslicher Niederschlag gefällt. Beide Farbstoffe sind daher nicht identisch, und Lakmusblau ist nicht eine Verbindung des Flechtenroths mit einem Alkali. Nach Desfosses (Journ. de Pharm. XIV. S. 487) soll sich das reine Flechtenblau darstellen lassen, wenn man zu einer Infusion von Lakmus eine Auflösung eines Eisenoxydulsalzes und etwas Ammoniak setzt. Hierdurch wird der Farbstoff reducirt und mit dem Oxyd niedergeschlagen, welches man gut auswäscht; darauf behandelt man es mit etwas Hydrothionammoniak, wodurch Schwefeleisen entsteht, und sich eine farblose oder nur gelbliche Verbindung in Wasser auflöst, die beim Abdampfen blau wird und die Farbe rein hinterläßt. Berzelius vermuthet, daß der auf diese Weise erhaltene Farbstoff Ammoniak enthalten möchte.

Die Roccellsäure, welche bei Darstellung des Erythrins als Nebenprodukt gewonnen wird, erscheint in schneeweißen, sehr zarten, silberglänzenden Krystallen, die in Wasser unauflöslich, dagegen in Alkohol und Äther löslich sind, weder Geruch, noch Geschmack besitzen und im Feuer zerstört werden.

Ein dem Erythrin sich anschließender Stoff ist das aus Lichen dealbata von Robiquet durch Ausziehen mit kochendem Alkohol dargestellte Orcin. Es krystallisirt in fast farblosen, deutlich zuckerig, etwas widrig schmeckenden, übrigens aber indifferent sich verhaltenden Nadeln oder Prismen, die in Wasser und Alkohol sehr leicht sich auflösen, in Äther aber unauflöslich sind, beim Erhitzen bald in Fluß gerathen und sich alsdann unverändert verflüchtigen. Salpetersäure färbt das Orcin erst blutroth, welche Farbe aber bald wieder verschwindet. In Berührung mit Ammoniak und Luft bietet es fast dieselben Erscheinungen dar, wie das Erythrin, es wird erst dunkelbraunroth, dann dunkelviolett und stellt jetzt eine trockne Masse dar, die Orcein genannt wird, die sich in Wasser mit schöner rothbrauner Farbe auflöst, nicht mehr süß schmeckt und den wesentlichen Bestandtheil der sogenannten Erdorseille ausmacht, die durch Maceration der Flechte mit Urin und Zusatz von Kalk, Alaun und weißem Arsenik, bis die Masse lebhaft violett erscheint, erhalten wird. Dem Orcin scheint sich auch das bei Extract. Variol. amar. (s. 1. B. S. 758) beschriebene, aus Variolaria amara dargestellte Pikrolichenin anzuschließen.

Das Coccusroth, Carminstoff (Carminium), welches Pelletier und Caventou zuerst rein dargestellt haben, ist die färbende Materie der

Digitized by Google

Cochenille. Um es rein darzustellen, wird die gepulverte Cochenille zuerst durch Kochen oder besser durch die Verdrängungsmethode mit Äther von dem flüssigen und festen Fett befreit, dann mit Alkohol kochend behandelt, der Alkohol vom filtrirten Auszug größtentheils abdestillirt, der Rest in einem offenen Gefäß bei gelindester Wärme verdunstet, der kleine, sehr schön rothe Krystalle bildende Rückstand, welcher aus mit noch etwas Fett verunreinigtem Farbstoff besteht, mit absolutem kaltem Alkohol ausgezogen und aus der von dem Bodensatz abgegossenen klaren Lösung mit mehr, als gleich viel Äther das Carminium niedergeschlagen, während die fette Substanz gelöst bleibt. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit liefert, zur Trockne verdunstet, einen Rückstand, welcher, wenn er ebenso, wie die Krystalle, behandelt wird, noch etwas Carminium liefert. Die mit Äther und Alkohol behandelte Cochenille hält noch Farbstoff zurück, weil derselbe durch den thierischen, in Alkohol unauflöslichen Stoff geschützt ist. Man kann daher auch einen wässerigen Cochenillabsud zuerst durch Silberlösung fällen, wo der thierische Stoff mit etwas Farbstoff niederfällt, dann durch essigs. Blei, wo das reine Carminium mit Bleioxyd verbunden niederfällt, das man dann durch Schwefelwasserstoffs. davon abscheidet. Das Coccusroth (Carminium) bildet purpurrothe, fein krystallinische Körner oder eine hochrothe syrupartige Masse, ist leicht in Wasser löslich, eine große Menge desselben roth färbend, sich auch leicht in Alkohol, vorzüglich in wasserhaltigem, lösend, nicht aber im Äther, flüchtigen Öten und Fetten. Bei + 40° R. kommt es in Fluß und wird dann in der Hitze zersetzt. Die wässerige Lösung desselben wird durch Säuren rothgelb, durch Alkalien violett gefärbt und durch Alaunerdehydrat als ein schön und glänzend hochrother Lack aus derselben gefällt. Die Alaunerdesalze färben sie carmoisinroth, aber ohne Fällung. Zinnchlorür wird scharlachroth gefärbt ohne Fällung; fügt man Alaunerdehydrat hinzu, so entsteht ein schön rother Lack. Durch Eintauchen von Leinwandlappen in die wässerige Abkochung der Cochenille erhält man die rothen Schminkläppchen, Tournesol, Bezetta rubra.

Das Carminium ist auch der Farbstoff des Carmins, welcher letzterer eine Verbindung von Carminium, thierischem Stoff und einer zur Niederschlagung angewandten Säure, zugleich mit etwas Thonerde, darstellt, welche letztere jedoch nicht wesentlich zu seyn scheint. Es sind verschiedene Bereitungsarten des Carmins bekannt, die jedoch im Allgemeinen nicht sowohl reinen Carmin, als vielmehr Gemenge von Carmin und Carminlack liefern. Überhaupt kennt man nach John (Berl. Jahr. d. P. 1819. S. 414) noch keine Vorschrift, nach welcher man einen dem käuflichen Carmin gleichkommenden herzustellen vermöge, dessen Bereitung zu den, den Chemikern noch unbekannten Geheimnissen gehört. Nach folgender Angabe soll man jedoch einen dem ächten ziemlich gleichkommenden Carmin darstellen können: Zu 3—4 Maß in einem kupfernen, verzinnten Kessel befindlichen siedenden Wassers setzt man 1 Unze fein geriebene Cochenille (Einige setzen noch 1 Quentchen feingeriebenen Weinstein zu, John nimmt gleich auf 2 Unzen

Digitized by Google

Cochenille 1½ Quentchen Zinnsolution und 1 Quentchen Natrum hinzu) und läßt höchstens 8 Minuten sieden, worauf man 8 Scrupel reinen, gepulverten, römischen Alaun hinzustreut, wovon die Tinktur sogleich eine angenehme Röthe erhält. Nach einigen Minuten Aufwallen läßt man eine Stunde hindurch das Cochenillpulver sich gänzlich zu Boden setzen, gießt dann bei der behutsamsten Neigung des Kessels, damit das Pulver nicht aufgerührt werde, das rothe Decoct durch zartes Nesseltuch und verwahrt selbiges in großen und wohlbedeckten Zuckergläsern oder Porcellanschalen. Nach drei Tagen hat sich der Carmin abgesetzt, welcher sorgfältig und vorsichtig von der Flüssigkeit durch weißes Druckpapier geschieden, mit warmem Wasser gut ausgesüßt und dann getrocknet wird. Setzt man zu der abgegossenen Flüssigkeit etwas Zinnauflösung, so schlägt sich noch ein Antheil Carmin nieder, der aber dem vorigen nachsteht. Die rückständige Cochenille dient nun noch zur Bereitung des florentiner Lacks (Lacca florentina), indem man sie mit Zusatz von Pottasche auskocht, die Abkochung durchseiht und in Wasser gelösten Alaun zusetzt. Das Kali verbindet sich mit der Vitriolsäure des Alauns, und die Alaunerde fällt in Verbindung mit dem Farbstoff nieder.

Die Farbstoffe des Krapps sind bereits obem im 1. B. S. 736 bei Extr. Rub. tinct. abgehandelt worden. Nach neuern Untersuchungen (s. Ph. Centr. B. 1837. S. 527) scheinen jedoch 4 Krappfarbstoffe in der Färberröthe vorhanden zu seyn: Krapproth, Krapppurpur, Krapporange und Krappgelb. Das Krapproth (Alizarin) stellte Runge auf die Weise dar, daß er den mit Wasser von 11—16° R. ausgewaschenen Krapp mit Alaunauflösung kochte, den gebildeten braunrothen Niederschlag von der Flüssigkeit (welche den Purpur enthält) absonderte, mehrmals mit schwacher Salzsäure kochte, auswusch, mit kochendem Alkohol behandelte, die Tinktur einengte und erkalten ließ. Der orangegelbe Bodensatz wird mit Alkohol ausgezogen, die Tinktur wiederholt mit Alaunlösung gekocht, bis letztere kein Purpurin mehr aufnimmt, dann der gelbe Niederschlag ausgesüßt, getrocknet, in Äther gelöst und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Robiquet stellt das Krapproth durch Maceriren des Krapps mit kaltem Wasser, Auspressen, Versetzen der sich von selbst aus der Flüssigkeit absetzenden Gallert mit Alaun, Fällen durch Kali, Behandeln des entstandenen schmutzigrothen Lacks mit kochendem Alkohol, Einengen der Tinktur, Fällen durch verdünnte Schwefelsäure, Aussüßen des Niederschlags und Sublimiren dar. — Das Krapproth ist ein braungelbes, krystallinisches Pulver, welches, bei vorsichtiger Erhitzung zuerst zur orangegelben Flüssigkeit schmelzend, sich dann mit Hinterlassung von etwas Kohle zu glänzend orangefarbigen Nadeln sublimirt, welches Sublimat sich bei gehöriger Vorsicht wiederholt ohne Zersetzung sublimiren läßt. In Alkohol, Äther ist es löslich, in Alaunlösung fast ganz unlöslich. Es löst sich in destill. heißem Wasser (in kaltem nur unbedeutend) zu einer rosenrothen, später gelbrothen Flüssigkeit, welche nach Runge beim Erkalten orangegelbe Flocken fallen läßt. In

Digitized by Google

Ätzlauge löst es sich mit veilchenblauer, in kohlensaurem Natrum mit rother, durch Kalk sich bläuender, in Ammoniak mit prächtig purpurrother Farbe auf.

Krapppurpur. Zu dessen Darstellung wird der Krapp mit Wasser von 11—16° R. gewaschen, mit starker Alaunlösung gekocht, die Flüssigkeit durch Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag erst mit reinem, dann mit salzsäurehaltigem Wasser ausgesüßt, darauf mit Alkohol von 90 PC. ausgezogen, die Tinktur zur Krystallisation abgedampft, und das Produkt nochmals durch Krystallisation gereinigt. Man kann auch nach Robiquet den durch Schwefelsäure gefällten und ausgesüßten Niederschlag unmittelbar durch Äther ausziehen, den Äther abdestilliren und den Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der Krapppurpur ist ein ponceaurothes (nach Runge orangefarbenes), federartig krystallinisches Pulver, das, in der Hitze zur dunkelbraunen Flüssigkeit schmelzend, sich dann bei verstärkter Wärme als rother Anflug sublimirt. Das einmal Sublimirte läßt sich aber ohne Zersetzung nicht wieder sublimiren. In Alkohol und Äther ist es leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, heißes Wasser nimmt jedoch etwas mehr auf und läßt das Aufgelöste beim Erkalten nicht fallen. Heiße Alaunlösung nimmt es mit rosenrother Farbe auf. Alkalien lösen es mit rother Farbe auf.

Krapporange. Dasselbe wird erhalten, wenn man die Krappwurzel mit kaltem Wasser 4—6 Stunden macerirt, die Flüssigkeit abfiltrirt, den Rückstand mit Alkohol auskocht und noch heiß filtrirt. Der beim Erkalten niederfallende Farbstoff wird mit kaltem Alkohol ausgewaschen, bis er sich in Schwefelsäure mit rein gelber Farbe auflöst. Auch durch Ausziehen des holzigen Krappmarks mit Äther und Abdestilliren des Äthers kann das Krapporange gewonnen werden. Es ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, das in der Hitze unter theilweiser Zersetzung zu einem gelben Überzuge sublimirt, in kaltem Wasser fast gar nicht, im heißen mit gelber Farbe und ebenso in Alkohol löslich ist, aus welcher letztern Lösung es beim Erkalten sich krystallinisch abscheidet. Mit Ammoniak gibt es eine braunrothe, mit Kali eine rosenrothe, mit Schwefelsäure eine gelbrothe und mit verdünnten Säuren gelbe Lösungen.

Das Krappgelb ist kein eigentliches Pigment, nur eine gummiartige Substanz, namentlich aus dem holländischen Krapp durch Extraction mit Wasser, Fällen des Auszugs mit Kalkwasser, Ausziehen des Niederschlags mit Essigsäure, Kochen der filtrirten Lösung mit Alaun gebeizter Wolle, Auflösen des Rückstandes in Alkohol, Fällen durch Bleizucker und Zersetzen des ausgewaschenen Niederschlags durch Schwefelwasserstoff darstellbar. — Übrigens scheint, daß die 3 Farbstoffe des Krapps nicht sehr verschieden sind.

Das Sandelroth (Santalin) wird aus dem rothen Sandelholz (von Pterocarpus santalinus) mit Alkohol ausgezogen und ist ein dunkelrothes, in Masse grün erscheinendes, geschmackloses Farbharz. Im reinsten Zustande ist es in Wasseer unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol, aus welcher Lösung es durch Wasser größtentheils ausgefällt wird. Auch in Äther löst es sich leicht, jedoch nur bei verlängerter Berührung. Die ätherische Lösung ist bei

Digitized by Google

abgehaltener Luft gelb; im luftleeren Raume abgedampft, hinterläßt sie einen gelben Rückstand; durch Abdampfen an der Luft aber gewinnt man ein schön carminrothes Residuum. Von den ätherischen Ölen lösen es besonders die sauerstoffreichen; die sauerstoffleeren äußern keine Wirkung auf dasselbe; ähnlich verhalten sich die fetten Öle.

Saflorroth, Carthamin, wird aus den Blumen des Saflors, nachdem aus denselben durch mit Essig angesäuertes Wasser der gelbe Farbstoff entfernt worden ist, mit einer verdünnten Auflösung des kohlens. Natrums ausgezogen und aus der alkalischen Flüssigkeit mit Zitronensäure gefällt. Es erscheint als ein rothes Pulver, in Masse aber schön grün, gleichsam metallisch glänzend, ist in Wasser und Öl unlöslich, in geringer Menge in Alkohol und Äther löslich, röthet Lakmus und gibt mit Alkalien entweder farblose oder gelbe, zum Theil krystallisirende Verbindungen, welche durch Säuren mit rosenrother Farbe gefällt werden, und Seidenzeuge schön rosenroth färben.

Das Draconin ist der Hauptbestandtheil des Drachenbluts (Sanguis Draconis), welches der erhärtete harzige Saft aus verschiedenen Pflanzen, namentlich Calamus Rotang, Pterocarpus Draco und santalinus ꝛc. ist. In derben Massen ist das Draconin von röthlichbrauner Außenfläche, von schön rothem, etwas glänzendem Bruche, zerrieben fast carminroth, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, schwieriger in Ölen und verbrennt, in der Hitze erst schmelzend, mit aromatischem, storaxähnlichem Geruche.

Das Hypericin wurde schon bei Oleum Hyperici coctum (s. S. 150. 2. B.) abgehandelt, wobei auch des rothen Farbstoffs der Anchusa tinctoria Erwähnung geschah.

Parmelroth, welches neben Parmelgelb (s. oben bei den gelben Farbstoffen) in Parmelia parietina enthalten ist, erscheint in ganz kleinen krystallinischen Körnchen oder als ein rother emailartiger Überzug, ist unlöslich in kaltem, spurweise löslich in heißem Wasser, aber löslich in Alkohol, Äther und flüchtigen Ölen.

Krebsroth befindet sich in den Schalen der Krebse, theils in den Schalen selbst, und der zunächst anliegenden grünen Membrane, theils in der darauf folgenden weißlichen, ins Röthliche spielenden Membran, welche beide Membranen sich durch Maceration in Wasser und Alkohol trennen lassen. Die Farbsubstanz der Schalen und der grünlichen Haut ist ursprünglich bräunlichgrün, nimmt aber bei 30—60° R. die bekannte rothe Farbe an. Auch durch Säuren und Alkalien, durch einige Salze und durch Fäulniß wird sie geröthet; dasselbe geschieht in Sauerstoffgas, nicht aber in Wasserstoffgas oder kohlensaurem Gas. Auch beim Ausziehen mit Alkohol geht sie in Roth über. Durch Chlor wird sie entfärbt. Das Krebsroth läßt sich darstellen, wenn man die Schalen und Häute von aller fleischigen Materie befreit, wiederholt mit Alkohol auszieht und die erhaltenen Tinkturen abdampft. Es ist roth, fettähnlich, dauerhaft fleckend und färbend, verändert sich nicht beim Aufbewahren, schmilzt in der Wärme, verbrennt bei stärkerer

Digitized by Google

Erhitzung mit Entwicklung von Ammoniak und ist in Wasser völlig unauflöslich, aber leicht mit rothgelber Farbe löslich in Alkohol und Äther.

IV. Grüne Farben.

Die grünen Farben sind in den Blättern junger Stengel und in unreifen Früchten sämmtlicher Pflanzen enthalten. Im reinen Zustande ist jedoch der grüne Farbstoff der Pflanzen noch nicht dargestellt worden. Im unreinen Zustande ist desselben schon im 1. B. S. 651 als Blattgrün (Chlorophyll) Erwähnung geschehen. Der grüne Saft der reifen Beeren des Kreuzdorns dient zur Bereitung des Saftgrüns (s. Syrup. domest.) Die gemeine grüne Blattlaus gibt, auf weißem Papier zerdrückt, einen Saft, der durch kohlensaures Kali sogleich gelb wird. — Das sogenannte Holzgrün, in welches das Holz in dichten Waldungen, und zwar an Orten von verhindertem Luft- und Lichtzutritt übergeht, ist auch eine Art von Chlorophyll.

V. Braune Farben.

Die braune Farbe ist sehr selten rein in den lebenden Pflanzen enthalten und ist in denselben, wie in den braunen Blüthen des schwarzen Schotenklees, des schwarzen Germers, der Wallnußschalen (s. 1. B. S. 712) wohl als ein Gemisch der rothen mit einer anderen Farbe zu betrachten. Die braune Farbe, welche die Blätter im Herbste annehmen, deutet schon eine Art Vermoderung an. Sie entsteht auch, wenn Pflanzenauszüge, besonders wässerige und vermischte, der Wärme und Luft ausgesetzt werden; indem sie sich verdunkeln und allmählich braun werden, verlieren sie ihre Klarheit, und es scheidet sich jene Substanz aus, welche Extractabsatz genannt wird (s. 1. B. S. 485).

VI. Schwarze Farben.

Das einfach organische Produkt, welches sich durch die schwarze Farbe auszeichnet und die schwarzen Flecken in den Blüthenblättern der Vicia Faba, des Pelargonium tricolor, Viola tricolor hervorbringt, ist, so wie die durch Salpetersäure ausziehbare Schwärze des Ebenholzes und die schwarze Farbe der Flechten und Pilze noch gänzlich unbekannt.

Pilulae. Pillen.

Die Pillen sind, wie bekannt, kleine Kügelchen von der Größe eines Pfefferkorns bis zur Größe einer Erbse. Sie bestehen in der Regel aus der genauesten Vereinigung von gepulverten Arzneisubstanzen, mit einem zähen Extracte zu einer steifen, zähen Masse (Massa pilularum) verarbeitet, die man in so viel Theile abtheilt, als Pillen daraus verfertigt werden sollen. Um dieses geschwinder zu bewerkstelligen, bedient man sich der Pillenmaschine. Zu einer dergleichen, die dreißig Kanäle hat, wiegt man, wenn es Granpil-

Digitized by Google

len werden sollen, ein halbes Quentchen von der Pillenmasse ab. Nachdem dieses zu der Breite der Pillenmaschine ausgerollt worden, kann man daraus auf einmal dreißig fertig formirte Pillen abschneiden. Das Zusammenkleben der Pillen wird mit einem schicklichen Pulver (Streupulver) verhindert, oder man überzieht auch zu diesem Zweck die Pillen mit ächten Gold- oder Silberblättchen. Bei der Bereitung der Pillen ist zu beobachten, daß man jedes nach der Vorschrift zur Masse kommende, pulverungsfähige Ingrediens möglichst fein reibe oder stoße und sie dann gut mit einander vermenge, dann die etwa mit vorgeschriebenen gereinigten Harze und Gummiharze, die weder für sich, noch in Verbindung mit den übrigen pulverbaren Substanzen gehörig in Pulver zu bringen sind, in einem in kochendem Wasser warm gemachten Mörser bis zur Vereinigung erwärme und hierauf erst die andern Substanzen hinzusetze. Öfters werden Ingredienzien zusammen verschrieben, welche, mit aller Sorgfalt bearbeitet, dennoch keine brauchbare Masse geben, in welchem Fall man ein angemessenes Verbindungsmittel hinzufügen muß. Dieses darf aber durchaus keine arzneikräftige, die Eigenschaften der zur Masse vermengten Ingredienzien im geringsten abändernde, sondern ganz unschuldige Substanz seyn. Besteht das Gemenge meistens aus schleimigen Pulvern, Seife, Extracten, so ist ein wenig Wasser, wenn dagegen Harze das Übergewicht darin haben, etwas zugetröpfelter Alkohol dazu hinreichend. Bei einer zu großen Quantität trockner Pflanzentheile eignet sich ein dicker Zuckersaft oder etwas Honig als Verbindungsmittel am besten. Dieser Zusatz ist ungleich besser, als Tragant- oder Mimosengummi-Schleim, mit welchem letztern die Pillen in kurzer Zeit so eintrocknen, daß sie zu Pulver zerrieben werden können, weshalb sie sich im Magen schwer auflösen oder auch unaufgelöst abgehen, während bei einem Zusatz von Zucker oder Honigsaft die Pillen ihre Weiche einige Zeit behalten und daher sehr leicht im Magen aufgelöst werden. Mimosen- oder Tragantgummischleim sind nur in den Fällen zweckmäßig anzuwenden, wenn zugleich Harze vorhanden sind, mit denen sie künstliche Gummiharze bilden können. Terpentin als Verbindungsmittel anwenden zu wollen, ist durchaus unstatthaft, wenn es nicht vom Arzt vorgeschrieben wurde. Kalitinktur (Tinctura kalina) darf nur in wenigen Fällen, wie z. B., wenn trockne Harze, als Guajakharz, mit andern pulverförmigen, weder in Wasser noch Alkohol löslichen Substanzen und einer kleinen Portion eines festen Extracts zur Pillenmasse verbunden werden sollen, zu einigen Tropfen Anwendung finden. Wenn aber gegentheils die Masse nach der Vorschrift zu weich ist, als daß Pillen daraus formirt werden könnten, so muß man sie im heißen Wasserbade gehörig eindicken, sonst jedoch, wenn das Abdunsten eine Verminderung an Heilkräften befürchten läßt, selbiger mittelst eines Zusatzes von einem unschädlichen Pflanzenpulver, z. B. Süßholzpulver ꝛc. die erforderliche Consistenz gegeben werden. Sollen aus Extracten Pillen gemacht werden, so setzt man ihnen am zweckmäßigsten das Pulver von dem Theil ihrer Mutterpflanze zu, wovon sie selbst bereitet worden sind; bei dem Quassienholzextract entsteht aber mit dem Quassienholzpulver keine

Digitized by Google

in Pillen formbare Masse, wenn nicht ein anderes klebriges Extract zugesetzt wird. Gewöhnlich erfordern die Pflanzenpulver einen gleichen, höchstens anderthalb Gewichtstheile eines zähen Extracts von gewöhnlicher Consistenz. Es ist besser, der Arzt schreibt etwas zu wenig, als zu viel Extract vor, weil sich dann leicht mit einigen Tropfen Wasser nachhelfen läßt. Metallische Salze, z. B. Zinkvitriol, Queckſilberſublimat, Brechweinſtein, müſſen, um ſie gleichförmig in die Masse vertheilen zu können, zuvor in Wasser gelöst, oder doch damit abgerieben, den übrigen Ingredienzien zugesetzt werden. Andere Salze sind erst mit den weichern Zusätzen zu vereinigen und dann mit den übrigen pulverförmigen Dingen in genaue Vereinigung zu bringen. Da die meisten Salze aber Feuchtigkeit aus der Luft anziehen und die Pillen zerfließlich machen, auch viele andere nach kurzer Zeit auf der Oberfläche austryſtalliſiren, ſo eignen ſie ſich nicht gut zur Pillenform. Geriebener Kampher, ätheriſche Öle und dergl. werden der Masse gemeinhin zuletzt, wenn jedoch Harze oder Gummiharze dazu kommen, erſterer ſogleich dieſen, die davon eine merklich weichere Konſiſtenz annehmen, zugeſetzt. Wenn zur Darſtellung einer Pillenmaſſe irgend ein, vom Arzt nicht ſelbſt vorgeſchriebenes Verbindungsmittel nöthig geweſen iſt, ſo muß man bei Abtheilung der Pillen dieſes nicht mitrechnen, ſondern nur gerade ſo viel Stück Pillen aus derſelben machen, als die vorgeſchriebenen Ingredienzien an ſich gegeben haben würden. Ebenſo iſt auch der beim Abdampfen einer zu weichen Maſſe bis zur gehörigen Conſiſtenz entſtehende Gewichtsverluſt nicht als fehlend zu rechnen, ſondern es ſind von der jetzt weniger wiegenden Maſſe doch eben ſo viel Stück Pillen zu machen, als wenn ſie noch das volle Gewicht der nach der Vorſchrift vermengten Ingredienzien hätte. Hat aber der Arzt die Menge des zuzuſetzenden Bindungsmittels dem Apotheker überlaſſen, ſo werden ſo viel Pillen gemacht, als dem Gewicht der Maſſe entſpricht; doch iſt es in dieſem Falle zweckmäßiger, der Arzt ſchreibt die Zahl der Pillen vor, welche er haben will. Das Bearbeiten der Pillenmaſſe geſchieht gewöhnlich in Mörſern von Metall; kommen aber ammoniakaliſche und andere Salze, Schwefel oder ſchwefelhaltige Verbindungen, oder Queckſilberſalze und Präparate dieſes Metalls zu den Pillen, ſo muß man ſich nicht eines metallenen Mörſers, ſondern eines ſteinernen bedienen.

Von den ſonſt in den Apotheken vorräthig gehaltenen Pillenmaſſen ſind jetzt nur wenige mehr im Gebrauch. Die aus Queckſilberſublimat und Semmelkrume beſtehenden Pilul. moj. Hoffm. werden nach kurzer Zeit ſo ſteinhart und ſchwer auflöslich, daß ſie den menſchlichen Körper unaufgelöſt durchlaufen, mithin auch keine Wirkung auf denſelben äußern können. Dieſem Übelſtand iſt aber dadurch zu begegnen, wenn man die Semmelkrumen getrocknet und gepulvert anwendet. Von dieſem Pulver, — das viel Waſſer verſchluckt, und dann ſehr anquillt, beim Trocknen aber ſich in ſein voriges Volumen zurückzieht, — nehme man nur halb ſo viel, als friſche Krume verordnet iſt, verſetze es mit eben ſo vielem Zuckerpulver, und bringe dann dies Gemiſch mit der Sublimatſolution in Pillenmaſſen-Verbindung.

Digitized by Google

Platina. Platin.

Das Platin wurde zuerst gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts (1741) durch den Engländer Wood aus Amerika nach Europa gebracht und von dem spanischen Mathematiker Ant. de Ulloa näher beschrieben. Scheffer in Schweden erkannte es als ein eigenthümliches Metall und entdeckte die vorzüglichsten Eigenschaften desselben. Es findet sich (stets gediegen) in den Bergwerken von Santa Fé bei Carthagena, so wie als Sand im Pintofluß und in den Goldgruben Brasiliens. In neuerer Zeit hat man es auch am Ural in Sibirien in großer Menge gefunden, so daß jetzt die russische Regierung Münzen daraus prägen läßt. Es kommt theils in rundlichen, theils in platten, meistens aber sehr kleinen Körnern vor, und ist stets mit andern Metallen, als Iridium, Palladium, Rhodium u. s. w. verbunden. Das größte bis jetzt gefundene Platinstück wurde 1828 bei Nischne-Tagilsk am Ural entdeckt, es wog an 11 Pfund. Auch Humboldt brachte aus Amerika ein Stück Platin, so groß wie ein Taubenei, als eine Seltenheit mit.

Um aus der rohen Platina das reine Platin zu gewinnen, wird dieselbe zuerst mit verdünntem Königswasser digerirt, um das mechanisch beigemengte Gold, Eisen und Quecksilber zu entfernen, dann in einer mit einer Vorlage versehenen Retorte mit der 4 bis 6fachen Gewichtsmenge concentrirtem Königswasser übergossen und damit anfangs mehrere Stunden lang stärker erhitzt, bis die braune Flüssigkeit dickflüssig erscheint und sich zum Erstarren hinneigt. Die rückständige Masse, aus Platinchlorid und den Metallchloriden bestehend, deren Metalle sich der rohen Platina beigemischt befinden, wird hierauf in Wasser aufgelöst, die filtrirte Auflösung mit wenig Salpetersäure angesäuert und nun so lange mit einer Salmiakauflösung versetzt, als ein gelber Niederschlag erscheint. Indem das Chlorplatin mit Chlorammonium eine Doppelverbindung (Platinsalmiak) eingeht, die sich als ein sehr schwer lösliches Salz abscheidet, bleiben die übrigen Chloride, die mit dem Salmiak keine dergleichen schwerlöslichen Doppelverbindungen eingehen, in der Flüssigkeit gelöst zurück. Der Platinsalmiak wird mehreremale nacheinander mit kaltem Wasser ausgewaschen (zur Entfernung des mitgefällten Iridiumsalmiaks), bis dieses nur noch rein gelb gefärbt abfließt, dann getrocknet und hierauf in einem Tiegel durch eine Zeitlang fortgesetztes Glühen zersetzt, wobei sich Salmiak und Salzsäure verflüchtigen, das feuerbeständige Platin aber als eine schwammige, weiche, graue Masse (Platinschwamm) zurückbleibt. Das unaufgelöst gebliebene Platinschwarz ist noch so lange mit Königswasser zu behandeln, bis nur noch ein schwarzes Pulver zurückbleibt, und mit der Auflösung auf die angezeigte Art zu verfahren. Im Großen geschieht die Ausziehung des Platinerzes in Rußland in großen Porcellanschalen, und das Königswasser wird aus 1 Th. Salpetersäure von 1,37 sp. Gew. und 3 Th. Salzsäure von 1,163 spec. Gew. zusammengesetzt. Sobald die Entwicklung von Salpetergas aufgehört hat, ein Zeichen, daß die Salpetersäure zerstört ist, bleibt dann noch so viel Salzsäure übrig, daß bei

Digitized by Google

der nachherigen Fällung mit Salmiak kein Iridiumsalmiak mit niederfällt. Ist jedoch letzterer dem Niederschlag beigemengt, so kann er durch kaltes Wasser aus demselben entfernt werden. Die ersten Waschwasser enthalten fast nur Iridiumsalmiak, die letztern dagegen auch Platinsalmiak; man dampft sie einzeln ab, glüht den Rückstand und unterwirft ihn derselben Behandlung wie das rohe Platinerz. Nach Döbereiner (Ann. d. Pharm. XIV. 17) kann das Platin leicht von Iridium, Rhodium, Palladium, Kupfer und Eisen getrennt werden, wenn man die gemeinschaftliche Auflösung derselben mit einer sehr dünnen Kalkmilch fällt, welche das Platin nicht ausscheidet, bevor die Lösung nicht der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird. Wenn die filtrirte Auflösung hierauf mit Salzsäure sauer gemacht und mit Zink gefällt wird, so erhält man das Platin im fein zertheilten Zustande. Das schwammige Platin läßt sich durch starkes Zusammenpressen, Glühen und Hämmern zu einer zusammenhängenden, glänzenden Masse verdichten. Der Platinschwamm wird dazu zuerst in einem messingenen Mörser mit einem messingenen Pistill zu Pulver gerieben, dieses durch ein sehr feines Sieb gesiebt, das gesiebte Pulver in eine cylindrische Form von Gußeisen gefüllt, mittelst eines hineinpassenden stählernen Stempels und einer starken Schraubenpresse heftig zusammengepreßt und, wenn nach wiederholten Schlägen der Presse der Platinschwamm hinlänglich zusammengepreßt ist, derselbe aus der Form genommen, wo man nun das Metall als ein festes Stück erhält, das aber unter dem Hammer noch zerbröckelt. Um es schmiedbar zu machen, müssen die auf die angegebene Weise erhaltenen Platinstücke 1½ Tage dem Feuer eines Porcellanofens ausgesetzt werden, wobei sich aber ihr Umfang oft um ⅛ in der Höhe und um ⅛ bis $\frac{1}{16}$ im Durchmesser vermindert. Wollaston machte das Platin auf die Weise geschmeidig, daß er das mit Wasser sehr fein zerriebene Platin, welches weder glänzende Blättchen, noch schon zusammenhängende Theile enthalten darf, im nassen Zustande in einer metallenen Form mit der größten Gewalt zusammenpreßte, und die so zusammenhängend gemachte Masse nach dem Austrocknen in einem Tiegel einer sehr heftigen Weißglühhitze aussetzte. Hierdurch schweißen die kleinsten Theilchen so zusammen, daß sich das Stück nun unter dem Hammer bearbeiten läßt. Die ältere Methode, das schwammige Platin in ein geschmeidiges Stück zu bringen, bestand darin, daß man sie mit Arsenik versetzte, wo eine schmelzbare Legirung entsteht, aus welcher dann der Arsenik durch Glühhitze entfernt werden kann.

Das reine geschmiedete Platin hat eine stahlgraue, ins Silberweiße ziehende Farbe, ist im polirten Zustande spiegelglänzend und so geschmeidig wie Gold und Silber, daher es sich gleich den genannten Metallen zu sehr feinem Drath ausziehen und zu dünnen Blättchen ausschlagen läßt. Es ist viel weicher als Silber, ist es aber noch iridiumhaltig, so besitzt es eine größere Härte als Kupfer und hat in diesem Zustande eine große Festigkeit und Dauerhaftigkeit. Mit dem Golde hat es zwar mehrere Eigenschaften gemein (wie z. B. die geringe Anziehung zum Sauerstoff, die Un-

Digitized by Google

auflöslichkeit in Säuren ꝛc.), weshalb man es auch weißes Gold genannt hat, unterscheidet sich aber von demselben schon durch sein größeres specifisches Gewicht und durch mehrere wichtige Verschiedenheiten. Das spec. Gewicht der Platina variirt gewöhnlich zwischen 21 und 22—21,45 bis 21,74; Cloud setzt aber das spec. Gew. des reinsten Platin auf 23,54. Das Platin ist daher der schwerste aller bekannten Körper, doch soll ihm nach neuern Erfahrungen sowohl das mit wenig Osmium verbundene Iridium, als auch das gediegene Iridium selbst, in dieser Beziehung noch vorgehen. Unter den Metallen leitet das Platin die Wärme am schlechtesten. Fischer hat jedoch gefunden, daß es bei langsamer Erwärmung die Wärme eben so gut leitet, als andere Metalle. Wird es aber rasch bis zu 200—240° erhitzt, so leitet es dann so schlecht, daß ein etwa 5 Zoll langer Löffel, am Stiele gehalten, der Hand kaum das Gefühl von Wärme mittheilt. Das Platin gehört zu den strengflüssigsten Metallen und ist für sich im heftigsten Schmelzofenfeuer unschmelzbar. Es schmilzt jedoch in der mit Sauerstoffgas angefachten Alkohol- oder Ätherflamme oder in der Flamme des Knallgebläses, so wie im Brennpunkte des großen Parker'schen Brennglases. Descotils beobachtete auch, daß reines Platin mittelst Borax und Kohle schmelzbar werde. Das schmelzende Platin geräth selbst bei einer gewissen Temperatur ins Kochen, dabei Funken sprühend, ohne aber wie das Gold zu verdampfen. Die Funken sind bloß durch die gewaltige Hitze abgestoßene, glühende Platintheilchen. Das abgetropfte, zu Kugeln erstarrte Platin zeigt zuweilen, wenn es mit Kiesel verunreinigt ist, auf der Oberfläche eine Verglasung. Das mit andern Metallen, z. B. mit Gold, Silber legirte Platin ist aber leichtflüssiger.

Das Platin besitzt gleich dem Eisen die schätzbare Eigenschaft sich schweißen zu lassen, indem es noch lange vor dem Schmelzen oder Flüssigwerden erweicht, wodurch eine innige Adhäsion mehrerer Theile durch einen gehörigen Hammerschlag möglich gemacht wird. Nöthig ist hiebei, daß die Theile, welche an einander haften sollen, gehörig blank, glänzend und glatt sind, ohne daß man sie jedoch polirt, so wie man auch vermeiden muß, Eisenflecke oder kleine Rosttheilchen auf die zu schweißende Fläche zu bringen, weil sonst leicht alle Mühe vergeblich ist. Das Erweichen des Platins beginnt schon bei schwacher Rothglühhitze; zur vollkommenen Schweißung aber gehört Weißglühhitze und das Platin muß, wenn mit dem Hammer darauf geschlagen wird, mindestens noch rothglühend seyn. Alles kommt darauf an, daß das glühende Metall schnell auf den Ambos gebracht werde und ohne Verzug der Schlag erfolge. Der Unterschied zwischen dem Schweißen des Platins und des Eisens liegt nur darin, daß ersteres die Glühhitze schnell annimmt, aber auch weit schneller wieder verliert. Größere dünne Platinstücke können immer nur an einer kleinen Stelle gehörig erhitzt werden; sie müssen daher öfter in das Feuer und unter den Hammer. Größere und dickere Stücke lassen sich besonders gut schweißen, weil sie die Hitze länger behalten. Die so vereinigten Theile verhalten sich bei dem nachherigen Hämmern und son-

Digitized by Google

stigem Verhalten, wie ein ursprünglich Ganzes, und nur bei schlecht geschweißten Stücken findet Abblätterung unter dem Hammer statt. Die Probe für ein gut geschweißtes Stück ist, daß, wenn man am Rande ein kleines Streifchen wegschneidet, man auf der Schnittfläche keine Trennungslinie mehr wahrnimmt. In höchst feinen Drath läßt sich das Platin verwandeln, wenn man Platindrath mit Silber umgießt, ihn dann durch das Zieheisen sehr fein auszieht, und ihn hierauf in Salpetersäure legt, welche das Silber auflöst und den Drath rein zurücklaßt.

Döbereiner hat die höchst interessante Entdeckung gemacht, daß das Platin, als Platinschwamm, durch die bloße Berührung mit Wasserstoffgas eine elektrische Verbindung bildet, welche sich, wenn sie mit atmosphärischer Luft in Berührung gebracht wird, augenblicklich unter Erglühen des Platins entzündet und Wasser erzeugt. Andere Gasarten werden von dem Platinschwamm wie von der Holzkohle absorbirt, unter Wärmeentwicklung. Döbereiner wendet daher den Platinschwamm zu eudiometrischen Versuchen und zur Bereitung des Platinfeuerzeugs an. Er wird nach ihm von vorzüglicher Zündkraft erhalten, wenn man Platinsalmiak mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit anfeuchtet, die teigartige Masse in einem Tiegel von Platin oder Erde fest einstampft und hierauf der Einwirkung des Feuers aussetzt. Böttger (Schweigg. n. J. 8. S. 390) gab zur Darstellung eines wirksamen Platinschwammes folgende Vorschrift: Man koche das zur Bereitung anzuwendende Platin zuerst mit gewöhnlicher concentrirter Salzsäure, dann mit concentrirter Salpetersäure aus, um alle fremden anhängenden Metalltheilchen, namentlich Eisentheilchen, zu entfernen, was besonders bei den Platinfeilspänen, minder bei den verkäuflichen Platinblechen nöthig ist, löse dann dasselbe in Digestionswärme in chemisch reinem Königswasser auf, versetze die Auflösung nach Abdunstung zur Syrupsdicke mit chemisch reiner Salpetersäure, dunste wieder ab und setze erst dann der von etwa entstandenem trübem Bodensatze abgegossenen, mit etwas destill. Wasser versetzten rothbräunlichen Flüssigkeit die vollkommen gesättigte kalte Lösung von gereinigtem Salmiak in destill. Wasser, der man noch ein wenig absol. Alkohol beifügt, im Überschuß zu. Vom erfolgten schön zitrongelben, angefeuchtetem Kartoffelstärkmehl in der Consistenz ähnlichen Niederschlage gieße man die Flüssigkeit vorsichtig ab, erhitze dann den Niederschlag einmal stark in reinem etwa 80 PC. haltenden Alkohol, wasche ihn dann zu wiederholten Malen (3 bis 4mal) mit kaltem destill. Wasser ab und befeuchte ihn zuletzt noch mit einigen wenigen Tropfen einer Ätzammoniakflüssigkeit. Von dem so dargestellten Platinsalmiak trägt man nun mittelst eines Stäbchens auf höchst feinen, um einen Ring von Eisendraht gewickelten Platindraht, der sich vorn in einige größere Windungen oder Gekräusel (welches hauptsächlich das augenblickliche Entzünden bewirkt) endigt, läßt dann die Masse langsam (weil durch schnelle Erhitzung des Salmiaks einige Platintheilchen mit demselben fortgerissen werden) an der Spirituslampe trocken werden und glüht sie hierauf nach und nach an der Flamme einer gewöhnlichen Spirituslampe.

Digitized by Google

Ist durch die Hitze aller Platinsalmiak zersetzt und hängt die weißgrau gewordene Platinmasse unter sich am Drathe fest zusammen, erst dann bestreicht man die von der Hauptmasse etwas abstehenden und aus derselben hervorragenden 2 oder 3 Platindrathgewinde, welche die Vorderseite des Schwamms bilden, mit Platinsalmiak (nachdem zuvor die schon ausgeglühte poröse Platinmasse mit äußerst wenig dest. Wasser befeuchtet worden ist) und glüht diese ebenfalls langsam aus, wobei der Schwamm so gedreht wird, daß der Rauch des sich in der Hitze zersetzenden Platinsalmiaks nicht die hinter dem Gekräusel befindliche Platinmasse zu durchdringen genöthigt ist, vielmehr diese unmittelbar über die Flamme und das noch auszuglühende Gekräusel noch oben gehalten wird. Solche dargestellte Schwämme zünden, selbst nach tagelanger Erkältung bis $-10°$ R. in ein warmes Zimmer von $+16°$ gebracht, fast augenblicklich den Wasserstoffgasstrom. Ist nach längerem Gebrauch etwas von der porösen Platinmasse des Schwamms abgefallen, so hat man nur nöthig, den Schwamm mit etwas destill. Wasser anzufeuchten, das Abgefallene mit einem Stäbchen an seine vorige Stelle zu legen, oder die entstandene Lücke mit dem oben beschriebenen Platinsalmiak auszuglühen. — Zur Verpackung der Schwämme eignet sich vorzüglich ganz reine Baumwolle, aber nicht die etwas thierisches Fett enthaltende Schafwolle. — Platinfolie, von doppelter Stärke des Blattgolds, mit einer Nadel durchlöchert und nach Bestreichen mit Platinsalmiak geglüht, zündet zwar anfangs gut, verliert aber bald ihre Wirksamkeit. Tränkt man Druckpapier mit Platinauflösung, trocknet es auf einem geheizten Ofen, rollt es hierauf cylindrisch zusammen, und setzt es endlich in einer Glasröhre der Einwirkung des Feuers aus, so lange bis es gänzlich verkohlt ist, so gibt die rückständige kohlige Substanz, welche die Form des Papiers beibehalten hat, zwar einen trefflichen Zunder, der sich in Knallgas entzündet, und, unter dem Zutritt der Luft, so lange glühend brennt, bis die Kohle total zerstört ist, der aber, weil er leicht Feuchtigkeit anzieht und leicht vom Gasstrom umhergestreut wird, für Platinfeuerzeuge nicht zu empfehlen ist. Verbrennt man aber diese platinhaltige Kohle zu Asche, so entglüht dieselbe, sobald sie einem Strom Wasserstoffgas ausgesetzt wird, schneller als der lockerste Platinschwamm. Diese Asche kann zur Darstellung der Platinfeuerzeuge benutzt werden. Döbereiner wendet den Platinschwamm bei eudiometrischen Versuchen und im Experiment der Wasserbildung in Form von Kugeln an, welche er auf die Art darstellt, daß er fein geriebenen Platinschwamm mit 2—3 Theilen (sandhaltigem) Thon vermengt, das Gemenge mit Wasser zu einem Teige macht und aus diesem kleine Kugeln, von der Größe einer Erbse, formt, die er, während sie noch weich sind, mit einer Nadel durchsticht, dann an der Luft trocknet und hierauf einige Minuten lang glüht. Diese Kugeln werden an einem dünnen Draht von Eisen oder Platin befestigt, damit man sie durch Quecksilber in die mit der zu untersuchenden Kraft gefüllten Eudiometerröhre steigen lassen und nach beendigter Wirkung wieder daraus zurückziehen kann. — Die Platinkugel erleidet dabei keine Veränderung; ihre Wirksamkeit vermindert sich zwar bei wiederholtem Gebrauch, wird aber durch Erhitzen der Kugel bis zum Rothglühen wieder hergestellt. Die Zünd-

Digitized by Google

kraft des Platinschwamms kann durch verschiedene Einflüsse geschwächt werden. Nach Böttger geschieht dieß, wenn er in Zimmern liegt, wo sich mehrere Menschen aufhalten und die Luft einen Ammoniakgehalt besitzt.

Dasselbe erfolgt ferner durch Quecksilber, durch Einsaugen von Wasser, Alkohol, Äther und andern Flüssigkeiten, so wie durch Schwefelwasserstoffgas und Kohlenwasserstoffgas. Schwefelwasserstoffgas entwickelt sich, wenn das Zink in den Platinfeuerzeugen durch etwas Schwefelzink verunreinigt ist und dürfte wohl häufig der Grund der mangelhaften Beschaffenheit der Platinfeuerzeuge seyn. Hänle (Rep. n. R. 2. B. S. 64) fand, daß gleichzeitig mit der Entwicklung des Wasserstoffgases, vermittelst Vitriolsäure und Zink, sich auch Kohlenwasserstoffgas bildet, welches letztere dann dem Platinschwamm in kurzer Zeit die Zündkraft benimmt. Um das Wasserstoffgas von dem Kohlenwasserstoff zu befreien, muß man es, bevor es mit dem Schwamm in Berührung kommt, durch Alkohol strömen lassen. Die Zündkraft wird jedoch durch Ausglühen des Schwamms wieder hervorgerufen. Am besten behält der Platinschwamm seine Zündkraft, wenn er mit fein zertheiltem Iridium, wie man solches bei Zersetzung des Iridsalmiaks gewinnt, bestreut wird. Herberger (Rep. V. 211) fand einen schlecht zündenden Platinschwamm mit Silber versetzt. Bei Behandlung desselben mit kochender Salpetersäure, wird neben dem Silber auch etwas Platin aufgelöst, welches wegen der nicht völligen Unlöslichkeit des Chlorsilbers in einer Lösung von Platinsalmiak durch Fällung mit Salmiak und Digeriren des Niederschlags mit W. nicht vollständig getrennt werden kann. Zieht man dagegen silberhaltiges Platin mit Königswasser aus, so bleibt das Silber fast vollständig als Hornsilber zurück.

Von dem Platinschwamm ist das mit dem Namen Platinkohle, Platinschwarz, Platinmohr bezeichnete Platinpräparat nur durch größere Zertheilung verschieden. Es kann sich aber, je nach den Modificationen der Bereitung, in mehr oder weniger reinem Zustande befinden. Nach Davy wird der Platinmohr auf die Weise dargestellt, daß man Schwefelplatin (aus der Auflösung des Platinchlorids mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefelammonium gefällt) nach gehörigem Auswaschen mit Wasser durch Kochen mit rauchender Salpetersäure in schwefelsaures Platinoxyd verwandelt, dieses dann, wenn alle Salpetersäure durch fortgesetztes Erhitzen abgedampft ist, in 4 bis 6 Theilen Wasser auflöst, die braune Auflösung mit ihrem gleichen Volumen Alkohol vermischt und das Ganze einige Minuten lang kocht, wo dann der Platinmohr zu Boden fällt. Man trennt denselben mittelst eines Filters von der sauren alkoholigen Flüssigkeit, kocht ihn einigemal mit Wasser aus, bis dieses nicht mehr sauer reagirt und trocknet ihn bei der Temperatur des siedenden Wassers. Soll er ganz rein seyn, so muß er zuerst mit einer schwachen Ätzlauge und nachher mit destillirtem Wasser ausgekocht werden. Bei diesem Proceß nimmt das Schwefelplatin beim Kochen mit Salpetersäure aus dieser so viel Sauerstoff auf, daß es zu schwefelsaurem Platinoxyd wird. Letzteres — das Platinoxyd — wird hierauf durch die Reaction des Alkohols desoxydirt, dadurch von der Schwefelsäure getrennt und als Platinmohr niedergeschlagen. Nach Liebig erhält man den

Digitized by Google

Platinmohr am besten, wenn man reines Platinchlorür in der Wärme in conc. Ätzlauge auflöst und der heißen Auflösung unter Umrühren allmählig Alkohol so lange zusetzt, bis ein durch Kohlensäuregas-Entwicklung verursachtes Aufbrausen entsteht, wobei sich der Platinmohr abscheidet, der 3 bis 4 Mal mit Wasser auszuwaschen und in einer Schale, ohne daß man ihn mit Papier in Berührung bringt, zu trocknen ist. Bei der Einwirkung des Kali auf das Chlorplatin wird erst Platinoxydul gebildet, dieses dann von dem überschüssigen Kali aufgelöst und hierauf durch den Alkohol desoxydirt. Böttger (Journ. f. prakt. Ch. III. 279) bereitet den Platinmohr auf die Weise, daß er in eine etwas concentrirte, von überschüssiger Säure befreite Auflösung von Platinchlorid eine Portion Natrium-Amalgam (bereitet durchs Erhitzen von 1 Theil Natriummetall mit 100 Th. Quecksilber unter Steinöl) bringt, wo sich in kurzer Zeit ein Amalgam von Platin bildet, welches man gut auswäscht und trocknet. Dieses wird alsdann über einer Alkohollampe erhitzt, zur Verjagung des Quecksilbers, wobei es ins Kochen geräth, aufschwillt und zuletzt eine graue, feste, zusammenhängende Masse hinterläßt, die, zuvor zerrieben und dann noch stärker erhitzt, sich in ein schwarzes Pulver verwandelt, dem man durch Behandlung mit kochender Salpetersäure das Quecksilber entzieht. Döbereiner (Ann. d. Ph. XVII. S. 67) hat eine leichte Darstellung des Platinschwarz beschrieben, darin bestehend, daß man rohes Platin mit seinem doppelten Gewicht Zink zusammenschmilzt, die Legirung pulvert und sie erst mit verd. Schwefels., dann mit verd. Salpeters. behandelt, um alles Zink zu oxydiren und aufzulösen, was in diesem Fall selbst in der Wärme sehr langsam geschieht, worauf man den schwarzgrauen Rückstand durch Kalilauge und W. reinigt. Das erhaltene Pulver verhält sich wie Platinmohr und wirkt äußerst stark oxydirend, so daß es sogar das mit ihm noch verbundene Osmium in Säure verwandelt.

Der Platinmohr ist ein sammtschwarzes, sanft (nach Liebig aber körnig und rauh) anzufühlendes Pulver, von 16,00 bis 17,572 spec. Gew., das durch Druck oder Reibung zwischen polirten harten Körpern, gleich dem Platinschwamm, einen völlig reinen, weißen Metallglanz annimmt, sich nicht an der Luft oder in Sauerstoffgas entzündet, aber im höchsten Grade die Eigenschaft besitzt, eine Menge Gasarten, gleich der Holzkohle, unter Wärmeentwicklung einzusaugen und hartnäckig zurückzuhalten. Wird ein Strom Wasserstoffgas in der Luft darauf geleitet, so entzündet sich das Gas augenblicklich unter Erglühung des Platins. Er veranlaßt überdieß die Oxydation des Alkoholdampfes zu Essigsäure und andern Produkten und wird sogleich glühend, wenn man ihn auf einen mit Alkohol befeuchteten Körper fallen läßt. Den flüssigen Alkohol, womit er getränkt ist, entzündet er zwar nicht, verwandelt ihn aber doch in Berührung mit der Luft in Essigsäure ꝛc., so daß Döbereiner hierauf ein Verfahren zur Bereitung concentrirter Essigsäure gegründet hat. Das Platinpräparat erleidet dabei keine Veränderung. Der Platinmohr verschluckt nach Döbereiner an der Luft beim Trocknen keinen Stickstoff, nimmt aber so viel Sauerstoff auf, daß man ihn als ein

Digitized by Google

mechaniſches Suboxydul betrachten kann, weshalb er in dieſem mit Sauerſtoff vermengten Zuſtande Oxyrrophon, Sauerſtoffſauger, genannt wird. Derſelbe hat die Eigenſchaft, mit Alkohol übergoſſen dieſen ohne Berührung mit der Luft in Eſſigſäure und die Ameiſenſäure in Kohlenſäure zu verwandeln. Durch Befeuchten mit Salzſäure oder mit Ammoniak verliert der Platinmohr das Abſorptionsvermögen für Sauerſtoffgas und ſeine Einwirkung auf Alkohol gänzlich. Es kommt aber wieder hervor, wenn der Platinmohr mit kohlenſaurem Natrum befeuchtet, damit eingetrocknet, dann ausgewaſchen und getrocknet wird. Das mit Sauerſtoff gemengte Platinpulver wirkt aber nicht allein auf Waſſerſtoffgas und Alkohol oxydirend, ſondern auch auf Sauerkleeſäure, Ameiſenſäure und deren Salze, ſo wie auch auf Holzgeiſt, ölbildendes Gas, ſchweflige Säure ꝛc., wodurch ihm ſein Sauerſtoff entzogen und ſeine weitere Wirkung vernichtet wird. Es nimmt aber ſogleich, an der atmoſphäriſchen Luft liegend, wieder Sauerſtoff auf, jedoch aber nach ſeiner verſchiedenen Darſtellungsart auch in verſchiedener Menge. Daß der feuchte Platinmohr Waſſerſtoffgas abſorbirt, iſt nicht Eigenſchaft des Platins, ſondern des Sauerſtoffgaſes, indem die Menge des abſorbirten Waſſerſtoffs in genauem Verhältniß ſteht mit der mittelſt Ameiſenſ. erzeugten Kohlenſäure.

Nach Liebig beſitzt auch der Platinſchwamm ähnliche Wirkungen auf den Alkohol, als der Platinmohr, wenn auch nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Denn erhitzt man den aus dem Platinſalmiak durch ſchwache Glühhitze erhaltenen Platinſchwamm, der ein höchſt feines, lockeres, wenig zuſammenhängendes Pulver darſtellt, bis zur Siedhitze des Waſſers, und befeuchtet ihn alsdann tropfenweiſe mit gewöhnlichem Alkohol, ſo geräth er ſogleich ins Glühen, wobei ſich der Alkohol in die oben erwähnten Produkte verwandelt. Auch wird der Platinſchwamm augenblicklich lebhaft glühend, wenn man Alkoholdampf auf in einer nicht zu weiten Röhre befindlichen, erwärmten Platinſchwamm leitet. Dieſelbe Eigenſchaft beſitzen aber auch noch mehrere andere Körper, wenn ſie ſchwach erhitzt werden, wie z. B. gepulverter Braunſtein, Nickelſchwamm, Iridiumſchwarz u. ſ. w.

Das Platin wird weder bei niederer, noch bei hoher Temperatur, weder in trockner, noch in feuchter Luft oder in Sauerſtoffgas oxydirt, eben ſo wenig erfolgt dieß durch Waſſer. In der Glühhitze wird es jedoch von Kalihydrat, Salpeter und ſalpeterſaurem Ammoniak oxydirt. In Sauerſtoff- und Waſſerſtoffſäuren iſt es unauflöslich, nur das Königswaſſer, alſo Chlor, ſo wie auch Jod und Brom, greifen es in der Hitze an und löſen es auf. Von Cyaneiſenkalium wird es in Cyanplatinkalium und von Schwefelkalium in Schwefelplatin verwandelt.

Das Platin geht mit dem Sauerſtoff 2 Verbindungen ein und bildet ein Oxydul und ein Oxyd. Erſteres, aus gleichen At. Sauerſtoff und Platin beſtehend, wird als ein ſchwarzes Hydrat erhalten, wenn man Platinchlorür mit Ätzlauge behandelt. Es verliert in der Wärme ſein Waſſer und reduzirt ſich dann bei ſtärkerer Hitze, unter Entwicklung von Sauerſtoffgas. Mit brennbaren Stoffen erhitzt, erfolgt die Reduktion unter Detonation.

Digitized by Google

Mit Säuren verbindet es sich zu **Platinoxydulsalzen**, welche schwarzbraun gefärbt sind, und mit Ätzlauge einen schwarzen Niederschlag geben. — Das **Oxyd**, (aus 1 At. Platin und 3 A. Sauerstoff) wird erhalten, wenn man die salpetersaure Platinoxydauflösung zur Hälfte mit Ätznatrumlauge fällt und den Niederschlag absondert. Bei Zusatz von mehr Alkalilauge scheidet sich dann aus dem Platinsalz eine Doppelverbindung aus. Das Oxyd, so dargestellt, ist mit Wasser zu einem Hydrat verbunden, besitzt eine röthlichbraune Farbe, ist sehr voluminös, dem durch Ammoniak gefällten Eisenoxydhydrat täuschend ähnlich, schrumpft beim Trocknen zu einer gelbbraunen Masse zusammen, verliert beim Erhitzen, eine schwarze Farbe annehmend, sein Wasser und wird bei fortwährender Einwirkung von Wärme zu Metall hergestellt. Nach **Döbereiner** bleibt auch Platinoxyd mit ockergelber Farbe zurück, wenn man platinsaures Natrum mit Essigsäure behandelt, welche das Natrum auszieht und nur wenig von dem Oxyde auflöst. Der durch Erhitzen der Lösungen des Platinchlorids und neutralen weinsteinsauren Natrums erhaltene Niederschlag, den **Cooper** für Platinoxydhydrat angesehen hat, ist bloß fein zertheiltes, metallisches Platin. Mit den Säuren bildet das Platinoxyd die Platinoxydsalze, welche eine rothbraune oder gelbe Farbe besitzen, widerlich herb metallisch schmecken und durch Glühen metallisches Platin liefern. Aus ihrer Auflösung in Wasser schlagen Phosphor und die meisten Metalle, so wie viele organische Substanzen, das Platin metallisch nieder. Die Platinoxydsalze bilden gerne mit dem Kali, Natrum und Ammoniak Doppelsalze. Das Platinoxyd zeigt gegen Alkalien, alkalische Erden und mehrere Metalloxyde saure Reactionen, sich mit diesen Basen zu platinsauren Salzen verbindend. Das platinsaure Kali wird durch Rothglühen eines befeuchteten Gemenges von Kaliumplatinchlorid mit Kalihydrat und durch Auswaschen der geschmolzenen, zinnoberrothen Salzmasse, als ein rostähnliches Pulver erhalten, das 7 PC. Kali enthält, in Salzsäure vollständig löslich ist, beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen Platinoxydulkali liefert und mit brennbaren Körpern heftig detonirt. — Das platinsaure Ammoniak ist ebenfalls ein heftig detonirendes Salz, welches zwar nicht durch Reibung oder Stoß und nicht durch Electricität, dagegen beim Erhitzen bis zu 214° verpufft und welches erhalten wird durch Fällen von schwefelsaurer Platinoxydlösung mit überschüssigem Ammoniak. — Übergießt man wohl ausgewaschenes Platinoxydkali (platinsaures Kali) mit Ameisensäure, so wird nach **Döbereiner** das Metall reducirt, und man erhält unter heftiger Reaction ameisensaures Alkali, Kohlensäuregas und ein schwarzes Pulver von ungewöhnlicher Zündkraft. Es besitzt dieselbe Eigenschaft wie die Kohle, aus Flüssigkeiten aufgelöste Stoffe zu absorbiren.

Das **schwefelsaure Platinoxyd** wird erhalten, wenn man eine concentrirte Platinchloridauflösung mit Schwefelsäure zur Trockne verdunstet. Es stellt eine glänzende, schwarze, poröse Masse dar, von scharfsaurem, metallischem Geschmack, die Lakmus schwach röthet. — **Salpetersaures Platinoxyd** läßt sich darstellen, wenn man zu einer Auflösung des Platinchlo-

Digitized by Google

rids so lange Salpeter setzt, als sich Chlorplatinkalium absetzt, und die von dem Niederschlag abgegossene dunkelbraune Flüssigkeit zur Honigconsistenz abdampft.

Das Chlor verbindet sich mit dem Platin in 2 Verhältnissen; zu Platinchlorür (aus 1 At. Platin und 1 At. Chlor) und Platinchlorid (aus 1 At. Platin und 2 At. Chlor). Das Chlor löst sowohl im gasförmigen als auch im liquiden Zustande das Platin auf, doch bedient man sich gewöhnlich des Königswassers zur Auflösung, welches man in den oben angegebenen Verhältnissen aus Salz- und Salpetersäure zusammensetzt. Die Auflösung des Platins geht aber weit langsamer und schwieriger vor sich, als die des Goldes, erfordert auch einen weit höhern Wärmegrad. Durch vorläufiges Legiren mit Silber wird seine Auflösung beschleunigt, wobei das Silber als Hornsilber liegen bleibt. Die reine Platinauflösung besitzt eine gelbe, im eingeengten Zustande braunrothe Farbe, hat einen herb metallischen Geschmack, und färbt, gleich der Goldauflösung, das Oberhäutchen, Elfenbein und die Federn schwarzbraun. Gelinde verdunstet, liefert sie kleine eckige, gelbe Krystalle (salzsaures Platinchlorid), die an der Luft beständig sind und sich im Wasser ziemlich schwer auflösen. In der Wärme verliert das krystallisirte Salz sein Wasser und die Salzsäure, sich in rothbraunes Platinchlorid verwandelnd, das bei noch stärkerer Erhitzung unter Entwicklung von Chlor zuerst in Platinchlorür und zuletzt in metallisches Platin übergeht. Das Platinchlorid ist mit dunkelbrauner Farbe auflöslich in Wasser, Alkohol und Äther, wird die Auflösung im Äther dem Lichte ausgesetzt, so nimmt sie unter Abscheidung von Platin eine blaßgelbe Farbe an. Die Platinauflösung wird durch Schwefelwasserstoffgas braun gefärbt; nach einiger Zeit scheidet sich dann Schwefelplatin als ein schwarzer Niederschlag aus. Zinnchlorür bringt darin eine sehr dunkle, braunrothe Färbung hervor; salpetersaures Queckſilberoxydul erzeugt damit einen starken, gelbröthlichen Niederschlag und Jodkalium zuerst eine dunkelbraune Färbung und später einen braunen Präcipitat. Gallusäure färbt die Platinauflösung grünlich gelb, ohne einen Niederschlag zu veranlassen, Gerbstofflösung gibt aber damit einen schwarzgrünen, pulverigen Präcipitat. Der Wirkung des ameisensauren Natrums auf die Platinauflösung ist schon im 1. B. S. 119 Erwähnung geschehen. Phosphor, viele Metalle, so wie die meisten organischen Substanzen scheiden aus der Platinauflösung metallisches Platin aus. Das salzsaure Platinchlorid wird unter dem Namen **Platina muriatica** als Arzneimittel gebraucht.

Das Kali und sämmtliche Kalisalze (mit Ausnahme des Cyankaliums und Cyaneisenkaliums, welches letztere Salz die Platinchloridauflösung nur grün färbt, ohne sie zu fällen), desgleichen Ammoniak und sämmtliche Ammoniaksalze fällen aus der Platinauflösung eine gelbes, schwer lösliches Doppelsalz, nur dürfen diese Salze nicht zu sehr verdünnt seyn, denn schon bei der 200fachen Verdünnung derselben entsteht kein Niederschlag mehr. Als Reagens auf Kalisalze wird das Platinchlorid demnach von der Weinsteinsäure übertroffen. — Das **Kaliumplatinchlorid**, am zweckmäßigsten durch

Digitized by Google

Fällen der Platinauflösung mit einer gesättigten Chlorkaliumlösung bereitet, erscheint als ein schön zitronengelber Niederschlag, läßt sich aber auch aus seiner wässerigen Auflösung in pomeranzenfarbenen Krystallen darstellen. Es ist in Wasser schwerlöslich, verwandelt sich, der Hitze ausgesetzt, in ein Gemenge von Platin und Chlorkalium unter Entwicklung von Chlor und enthält 40 PC. Platin. — Auf ähnliche Weise wird auch das Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak) durch Fällen der Platinauflösung mit Salmiaklösung erhalten. Es ist dem vorigen Salz dem Aussehen nach ganz ähnlich, enthält 48 PC. Platin und wird in der Hitze in Wasser, Salzsäure, Salmiak und metallisches Platin zersetzt. — Die Natrumsalze, und bei hinlänglichem Säureüberschuß auch freies Natrum, bringen in der Platinauflösung keinen Niederschlag hervor, bilden aber mit dem Platinchlorid ein leichtauflösliches Doppelsalz. Man erhält das Natriumplatinchlorid durch Vermischen der Platinauflösung mit Kochsalz und Abdampfen der Flüssigkeit, wo es in gelben — wenn es Iridium enthält, morgenrothen — Säulen und dreieckigen Tafeln krystallisirt. In Wasser ist es leicht löslich, wird in der Hitze in ein Gemenge von Platin und Kochsalz zersetzt, und enthält 34 PC. Platin. Es ist als Arzneimittel empfohlen worden. Die Kalkerde präcipitirt die Platinauflösung zwar auch, aber nur, wie schon oben erwähnt wurde, beim Einfluß des Sonnenlichts. Wird nehmlich die Platinsolution zuerst mit etwas Kalkmilch, dann mit einer großen Menge Kalkwasser vermischt, und die filtrirte klare Auflösung dem Sonnenlichte ausgesetzt, so erscheint dieselbe sehr schnell milchig trübe, bildet nach wenigen Stunden einen weißen flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein gelblichweißes Pulver darstellt, das nach Döbereiner aus platinsaurem Kalk und Chlorcalcium besteht.

Platinchlorür bildet sich aus Platinchlorid, wenn letzteres in einer im Sandbade befindlichen Porcellanschale unter öfterm Umrühren bis zur Schmelzhitze des Zinns erhitzt wird. Es ist ein olivengrünes, in Wasser unlösliches Pulver, das sich in der Hitze in Chlorgas und Platin zersetzt und aus welchem die Alkalien Platinoxydul abscheiden. Setzt man zu einer Auflösung des Platinchlorürs in Salzsäure Chlorkalium, so liefert diese Auflösung prismatische Krystalle von Doppelchlorür des Platins und Kaliums. Auf ähnliche Art erhält man auch die Doppelsalze von Platinchlorür mit Chlornatrium und Chloraummonium. — Erhitzt man Platinchlorür oder noch mit Platinchlorür verunreinigtes Platinchlorid mit 12 Theilen Alkohol, bis das Platinsalz schwarz und die Flüssigkeit klar wird, so bildet sich ein schwarzer Platinniederschlag, der, mit warmem Wasser gewaschen und getrocknet, sich durch die Eigenschaft auszeichnet, bei Erhitzung zu explodiren und den Alkohol bei Berührung damit meist flammend zu entzünden. Zeise (Pogg. Ann. LX. 632) hält diesen Niederschlag für eine gemengte Verbindung von metallischem Platin mit Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff. — Entzündliches Chlorplatin oder Kohlenwasserstoff-Chlorplatin (eine Verbindung von Platinchlorür mit den Bestandtheilen des ölbildenden Gases) wird erhalten durch Kochen von Platinchlorid mit Alkohol, langsames Ab-

Digitized by Google

dampfen der Auflösung, Ausziehen des Rückstandes mit Wasser, Wiederabdampfen der Lösung im luftleeren Raume, neben Ätzkali, und Wiederholung des Auflösens und Austrocknens. Das entzündliche Chlorplatin vermag mit Chlorkalium, so wie mit Salmiak, entzündliche krystallisirbare Verbindungen zu geben, während es dagegen mit Chlornatrium bloß einen wenig Neigung zum Krystallisiren zeigenden Körper liefert. Auch mit bloßem Ammoniak vereinigt es sich nicht. Zeise betrachtet das entzündliche Kaliplatinsalz als eine Verbindung von Kohlenwasserstoff mit Chlorplatin und Chlornatrium; nach Liebig's Überzeugung ist es aber als eine Verbindung dieser letzten beiden mit Äther anzusehen.

Das Platin wird von reinem Brom bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig angegriffen, aber durch Kochen in Bromwasser oder in einem Gemisch von Hydrobromsäure und Salpeters. ebenso wie im Chlor- und Königswasser aufgelöst. Das Bromplatin ist in den meisten Beziehungen dem Chlorplatin ähnlich. — Das Jodplatin wird durch Fällen einer Platinauflösung mit Jodkaliumlösung erhalten; es ist dunkelbraun und in Wasser und Salzlaugen löslich. — Mit dem Schwefel vereinigt sich das Platin sowohl auf trocknem als nassem Wege leicht und verbrennt sogar in fein zertheiltem Zustande in Schwefelgas. Das einfache Schwefelplatin wird durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Theil Platinsalmiak mit 2 Theilen Schwefel in einem verschlossenen Tiegel bis zum Rothglühen oder durch Zersetzung von Platinchlorürlösung mit Schwefelwasserstoffgas erhalten. Es ist ein bläulichgraues (nach Davy glänzend schwarzes) Pulver, das, auf Papier gerieben, Metallglanz annimmt. An der Luft verändert es sich nicht, beim Erhitzen aber unter Zutritt der Luft verbrennt sein Schwefel und Platin bleibt im Rückstande. — Das doppelte Schwefelplatin wird dargestellt, wenn man die Platinchloridauflösung mit Schwefelwasserstoffgas oder einem schwefelwasserstoffsauren Schwefelkalium fällt. Es ist ein dunkelbraunes, nach dem Trocknen im luftleeren Raume schwarzes Pulver, welches sich an der Luft oxydirt, Schwefels. erzeugt und feucht wird. Beide Schwefelplatina sind Schwefelbasen; das doppelte Schwefelplatin verbindet sich aber auch mit stärkern Schwefelbasen. Das durchs Auswaschen von der Schwefelsäure befreite Schwefelplatin hat nach dem Trocknen im luftleeren Raum die Eigenschaft, den Alkohol in Essigsäure zu verwandeln, ohne dabei ins Glühen zu kommen. — Mit dem Phosphor läßt sich das Platin zu Phosphorplatin verbinden; besonders leicht entsteht dasselbe, wenn phosphorsaure Salze, in Berührung mit Platin, bei hoher Temperatur mit Kohle oder kohlehaltigen Körpern zerlegt werden, so wie sich auch Phosphorplatin bildet, wenn man Platin in einem Tiegel zum Glühen bringt, und nun den Phosphor in kleinen Stückchen nach und nach darauf wirft, bis das Platin in Fluß kommt, dann alles umrührt, den Tiegel bedeckt, und vom Feuer entfernt. Oder man kann gleiche Theile glasartige Phosphorsäure und Platin mit $\frac{1}{10}$ des Ganzen Kohlenstaub vermengen und in heftiger Glühhitze zusammenschmelzen. Das Phosphorplatin ist silberweiß, zeigt eine krystallinische Fügung, ist sehr spröde und so hart, daß es

Digitized by Google

mit dem Feuerstein Funken gibt. Es ist ziemlich leichtflüssig und schmilzt früher, als Silber. Wird das Phosphorplatin lange im glühenden Fluß erhalten, so verdampft und verbrennt der Phosphor, das Platin zurücklassend, und so wie der Phosphor aus dem Gemisch allmählig entweicht, nimmt auch die Strengflüssigkeit des Platins zu. Man kann sich daher auch des Phosphors bedienen, um das rohe Platin in ein Stück zusammenzuschmelzen. Man läßt nehmlich das Phosphorplatin auf Treibscherben schmelzen, wobei der Phosphor sich abscheidet und das Platin geschmeidig zurückbleibt. Kohlenplatin bildet sich leider, wenn man Platingefäße in der Flamme der Alkohollampe so tief einsetzt, daß sie sich mit Ruß bedecken; dieser Ruß (Kohlenplatin) läßt nehmlich nach Verbrennung der Kohle ein aufgelockertes Platin von dunkelgrauer Farbe zurück, das durch Scheuern vom Gefäße entfernt werden muß.

Das Platin legirt sich leicht mit den meisten Metallen. Mit der Grundlage der Kieselerde, dem Kiesel, verbindet es sich ausserordentlich leicht und wird durch eine größere Menge desselben sehr schwer löslich. Mit den Glasflüssen verbindet sich das Platinoxyd nicht. Mit dem Kalium vereinigt sich das Platin sehr leicht unter Erglühen zu einer glänzenden spröden Masse, die durch Wasser zerstört wird, darin kleine schwarze Schuppen (Wasserstoffplatin) absetzend, während das gebildete Kali aufgelöst wird. 2 Th. Platin und 1 Th. Gold geben ein bleiches sprödes Gemisch; gleiche Theile beider Metalle aber eine sehr dehnbare, fast die Farbe des Goldes habende Legirung. Der Platinschwamm verbindet sich mit Arsenik unter Feuererscheinung und bildet mit demselben ein schmelzbares Gemisch. Beim Erhitzen von Platin mit arseniger Säure und kohlens. Natrum bildet sich gleichfalls Platinarsen nebst arsenikfaurem Natrum. Auf die Eigenschaft dieser Legirung, im Feuer leicht in Fluß zu kommen und bei verstärkter Hitze den Arsenik fahren zu lassen, gründet sich die schon oben erwähnte Methode, das schwammige Platin in ein Stück zu vereinigen, und daraus allerhand kleine Gefäße zu bereiten. Ein Gemisch aus 16 Th. Kupfer, 1 Th. Zink und 7 Th. Platin gibt nach Cooper ein dem Golde täuschend ähnliches Metallgemisch, welches zu Verzierungen gebraucht wird. Silber und Platin geben ein hartes und etwas sprödes Gemisch, aus welchem Vitriolöl, mit Hinterlassung des Platins, das Silber auflöst. Salpetersäure löst aus dieser Verbindung mit dem Silber auch das Platin auf, daher man auch platinhaltiges Gold am besten durch Zusammenschmelzen mit Silber und Behandlung mit Salpetersäure von Platin scheidet. Ein Platinamalgam läßt sich darstellen, wenn man Platinschwamm einige Zeit in Salzsäure kocht, ihn dann auswäscht und mit Quecksilber in gelinder Wärme zusammenreibt. Das Amalgam ist fest, wenn das Platin vorschlägt, salbenartig weich bei vorschlagendem Quecksilber.

Da das Platin unter den gewöhnlichen Umständen sich weder oxydirt noch schmilzt, auch den Säuren widersteht, so wird es zu verschiedenen chemischen Apparaten und Instrumenten angewendet. Die Platintiegel werden namentlich in London, Paris und Berlin gemacht und man erhält sie von

Digitized by Google

allen 3 Orten in gleicher Güte, seitdem man sich in Frankreich nicht mehr des Arseniks zur Vereinigung des rohen Platins bedient. Denn das nach der Methode Jeanetty's in Paris früher verarbeitete Platin wird wegen seines Arsenik-Gehalts in starker Glühhitze gerne blasig. Bei der Benutzung der Platintiegel ist aber zu beobachten, daß man in ihnen niemals schmelzen darf: 1.) kaustische Alkalien oder salpetersaure Salze mit Alkali, Kalk-, Baryt- oder Strontianerde zur Basis, weil die Affinität des Alkali zum Platinoxyd eine bedeutende Oxydation auf der Oberfläche des Tiegels bewirkt, der Tiegel dadurch sehr angegriffen wird und nach Herausnahme der Salzmasse mit Gruben bedeckt erscheint. 2.) Schwefelalkalien oder schwefelsaure Salze mit Kohlenpulver, weil das Schwefelalkali noch stärker als das kaustische das Platin angreift. 3.) Metalle im reguliniſchen Zustand, bei einer Temperatur, wobei sie schmelzen und wobei sich das Platin zugleich mit ihnen legiren würde. Gold, Silber, Kupfer u. a. lassen sich in Platingefäßen ohne Gefahr glühen, so lange die Hitze nicht dem Schmelzpunkte dieser Metalle zu nahe kommt; hingegen geschmolzenes Blei kann man nicht in einen kalten Tiegel gießen, ohne denselben zu verderben. Ein Tropfen geschmolzenen Bleis, Zinns oder Wismuths, auf den Deckel eines glühenden Platintiegels gespritzt, macht unvermeidlich ein Loch. 4.) Phosphor oder Phosphorsäure mit brennbaren Substanzen bilden Phosphorplatin, und an der Stelle schmilzt entweder der Tiegel sogleich, oder bekommt beim Erkalten Risse und ist dann mehrentheils nicht mehr auszubessern. 5.) Die Oxyde mehrerer Metalle dürfen in Platin nicht weiß geglüht werden, weil sie dabei öfters ihren Sauerstoff verlieren und das Metall sich mit dem Platin legirt. Die Oxyde von Blei, Wismuth und Nickel haben dazu die größte Neigung. In mäßiger Glühhitze werden sie nicht verändert. 6.) Da sich das Platin leicht mit Kiesel verbindet, so darf man es daher nur so wenig wie möglich bei höhern Temperaturen mit Holzkohle in Berührung bringen. Indessen können doch die Tiegel in der Hinsicht mehr vertragen, als man nach der Leichtigkeit, womit das schwammige Platin in Thontiegeln mit Kohlenpulver zusammenschmilzt, vermuthen sollte. Auf nassem Wege hat man zu vermeiden, in Platintiegeln zu behandeln: Königswasser, selbst nicht das verdünnteste, oder darin mit Salzsäure manganhaltige Substanzen aufzulösen; ist z. B. bei Mineralanalysen die mit kohlens. Alkali gebrannte Masse grün oder schwarz, so muß sie in einem Glasgefäß mit Salzsäure versetzt und bis zum Verschwinden alles Chlorgeruchs abgedampft werden. Im Allgemeinen kann man in Platintiegeln alle Flüssigkeiten, die nicht Chlor oder Brom enthalten, oder in denen sich nicht diese entwickeln, kochen und abdampfen. Die Flecken, welche zuweilen die Oberfläche von Platin erhält, und die schwierig abzuwaschen sind, lassen sich leicht durch Scheuern mit Seesand, dessen Körner alle rund sind, reinigen. Die Oberfläche des Tiegels ist stets polirt zu halten, weil sie alsdann nur wenig von solchen Substanzen angegriffen wird, die sie sonst schnell genug angreifen würden; und wenn ein Tiegel einmal angegriffen ist, läßt sich, nach Ausziehung der fremden Substanz mit Säuren, fast nichts mehr

Digitized by Google

darin glühen, ohne ihn noch weiter anzugreifen, wenn nicht zuvor die innere poröse Oberfläche vorsichtig gehämmert und alsdann polirt worden ist. Bekommt Platin Flecke, die nicht ohne zu große Abnutzung mit Sand wegzubringen sind, so schmilzt man darin etwas Borax zu Glas, wodurch die Oberfläche stets wieder rein und metallisch erscheint und worauf man sie durch Scheuern mit Sand wieder polirt. Löcher und Risse können mit Gold zugelöthet werden; allein die Tiegel halten keine starke Hitze mehr aus, weil in solchem Falle das Gold schmilzt, sich in das Platin einzieht und den Riß wieder offen läßt. Besser ist es, das Loch oder den Riß mehreremale mit einem aus Platinpulver und Terpentinöl gemachten Firniß zu überstreichen und darauf die Stelle, nachdem die verschiedenen Überzüge völlig getrocknet sind, in der durch Sauerstoffgas angefachten Flamme einer Spirituslampe zu erhitzen. Die Platintiegel, welche mit Hülfe des Arseniks verfertigt worden sind, werden auch von der mittelst Salpetersäure aus Phosphor dargestellten Phosphorsäure (die fast immer salpetrige Säure enthält) angegriffen, so daß selbst Platin mit aufgelöst wird. Selbst reine Platingefäße können durch Phosphorglas, das aus mit arseniger Säure verunreinigter Phosphorsäure erhalten wird, einen Angriff erleiden. Bischoff bemerkte auch, daß, als er einige Filter, auf denen sich nur Spuren von phosphorsaurem Baryt befanden, nacheinander in einem Platintiegel einäscherte, der Tiegel ein kleines Loch bekam, ungeachtet er das zusammengefaltete Filter mit nach oben gekehrter Spitze mit der Zange so über den glühenden Tiegel hielt, daß die glühende Kohle des Papiers nur in geringe Berührung mit dem Platin kam. Es kommen auch silberhaltige Platingeräthschaften vor, die aber nur eine bedingte Anwendung finden können. — In neuerer Zeit werden sowohl metallene (kupferne), als andere Gegenstände (Glas, Porcellan) mit Platin überzogen oder platinirt. Letzteres geschieht nach Döbereiner, indem man Chlorplatin mit Alkohol in der Wärme in eine braune Masse verwandelt, welche, in vielem Alkohol gelöst, eine geistige Flüssigkeit liefert; in diese taucht man nun die Geräthschaften ein, befeuchtet sie gleichförmig damit, trocknet sie dann an der Luft und erhitzt sie zuletzt über der Alkohollampe bis zum Glühen, wo dieselben mit einem spiegelglänzenden Platinüberzug bedeckt erscheinen.

Das Platin wird in den Platinerzen von 4 andern eigenthümlichen Metallen begleitet, nehmlich von Iridium, Osmium, Rhodium und Palladium.

Das Iridium bleibt, mit Osmium verbunden, zurück nach Behandlung des Platinerzes mit Königswasser. Ein kleiner Theil desselben wird aber durch Vermittlung des Platins mit aufgelöst und bei der Fällung des Platins durch Salmiak oder Chlorkalium zugleich ausgeschieden. Osmium-Irid findet sich ausserdem in krystallinischen Körnern am Ural und man hat zwei bis dreierlei Osmium-Iriderze unterschieden. Breithaupt machte auf silberweiße Körner aufmerksam, die im Rückstand von der Auflösung des Pla-

Digitized by Google

tinerzes von Nischne-Tagilsk vorkommen und ein specifisches Gewicht von 21,500 bis 24,940 besitzen, mithin den schwersten bis jetzt bekannten metallischen Körper darstellen und gediegen Iridium zu seyn scheinen, da die geringe Spur von Osmium, welche bei der Analyse desselben erhalten wurde, ohne aber durch den Geruch erkennbar zu seyn, nach Berzelius wohl wahrscheinlich ein wenig Iridium gewesen ist, welches bei der Destillation leicht übergespritzt seyn kann.

Das meiste Iridium findet man indessen mit Osmium verbunden in dem in Königswasser unauflöslichen Rückstande des Platinerzes. Dieses Osmium-Iridium ist aber gewöhnlich noch mit andern Mineralien, vorzüglich mit Titaneisen, verunreinigt. Da das Iridium die Fähigkeit besitzt, mit Chlor und Chlornatrium ein in Wasser auflösliches Salz zu bilden, während das Titaneisen davon nicht verändert wird, so hat Wöhler hierauf ein Verfahren gegründet, das Iridium abgesondert darzustellen. Man mengt zu diesem Zweck den erwähnten, möglichst fein gepulverten, Rückstand mit dem gleichen Gewicht trocknen Kochsalzes, erhitzt das Gemenge zur Austreibung aller Feuchtigkeit, füllt es dann in eine Röhre von Glas oder Porcellan, bringt diese zwischen Kohlen zum gelinden Glühen, und leitet während dessen Chlorgas hindurch, indem man an das andere Ende der Röhre einen kleinen, mit einer Gasleitungsröhre versehenen Ballon anfügt, welcher zur Aufnahme der sich bildenden Osmiumsäure dient, die Ableitungsröhre aber in ein Gefäß mit verdünntem Ammoniak führt, damit nichts von der Osmiumsäure verloren geht. Anfangs wird das Gas von der Masse in der Röhre vollständig absorbirt: erst später gelangt es bis in das Ammoniak, wo man dann die Operation unterbricht. Das Iridium ist nun in Iridnatriumchlorid verwandelt, das Osmium aber ist durch Einwirkung des Chlors und der Feuchtigkeit des Gases zum Theil zu Osmiumsäure oxydirt, welche man in schönen langen Krystallen in der Vorlage findet; ein Theil des Osmiums findet sich im vordern Theile der Röhre, theils als Osmiumsäure und theils als tiefgrünes oder rothes Chlorosmium. Das in der Röhre befindliche Iridnatriumchlorid wird nun in Wasser aufgelöst, der ungelöst bleibende Rückstand ausgewaschen, getrocknet, wieder mit seinem halben Gewicht Kochsalzes gemengt und von neuem derselben Operation unterworfen. Neben dem Iridnatriumchlorid befindet sich auch ein Antheil Osmiumnatriumchlorid in dem Wasser gelöst, von welchem ein Theil unter Bildung von Osmiumsäure zersetzt wird, deren Geruch die Flüssigkeit annimmt. Diese Osmiumsäure scheidet man dadurch ab, daß man die Flüssigkeit in einer Retorte bis etwa zur Hälfte abdestillirt. Die rückständige braune Salzauflösung bringt man jetzt in eine Porcellanschale, versetzt sie mit kohlensaurem Natrum im Überschusse und dampft das Ganze über Feuer bis zur Trockne ab. Die schwarze Masse wird alsdann in einem hessischen Tiegel schwach geglüht und mit Wasser ausgezogen, welches Kochsalz und kohlensaures Natrum auflöst und eine Verbindung von Iridiumoxyd mit Natrum ungelöst läßt. Durch Behandlung mit Salzsäure wird das Natrum und ein Eisengehalt ausgezogen, und das rückständige Oxyd

Digitized by Google

reduzirt man am leichtesten, wenn man es in einer Glasröhre, wodurch Wasserstoffgas geleitet wird, mäßig erhitzt; selbst ohne Anwendung äußerer Wärme erfolgt durch Wasserstoffgas unter Selbsterhitzung die Reduktion des Iridiumoxyds, doch ist die Anwendung äußerer Wärme vorzuziehen. Nach Berzelius (Jahresb. 15. 147) enthält jedoch das auf diese Weise dargestellte Iridium noch Platin, welches sich mit Königswasser ausziehen läßt.

Das Iridium erscheint als ein schwarzgraues, dem Platinschwamm ähnliches Pulver, welches durch starkes Pressen und nachheriges Weißglühen als ein zusammenhängendes grauweißes Metall erhalten wird. Es ist nur bei der Entladung einer colossalen galvanischen Batterie schmelzbar, bekommt dann einen starken Glanz, ist aber spröde und läßt sich nicht schweißen. Sein specifisches Gewicht beträgt 18,68. Das gediegene Iridium soll aber, wie schon oben erwähnt wurde, ein größeres spec. Gew. als das reine Platin besitzen. Das fein zertheilte Iridium, der Iridiumschwamm, veranlaßt die Oxydation des Wasserstoffs und des Alkohols ebenso, und noch besser als Platin. Iridiumschwamm wird von vorzüglicher Wirksamkeit erhalten, wenn man nach Döbereiner eine Auflösung von schwefelsaurem Iridiumoxyd in Alkohol den Sonnenstrahlen aussetzt, dann den abgeschiedenen Mohr mit einer großen Menge dest. Wassers fast bis zum Sieden erhitzt und ihn hierauf bei + 100 trocknet. Fast die kleinsten Staubtheilchen des so gewonnenen Präparats entglühen augenblicklich zischend, wenn sie auf mit Alkohol befeuchtetes Druckpapier gestreut werden, und nehmen dabei die graue Farbe des durch Glühen des Iridiumsalmiaks erhaltenen Iridstaubes an. Dagegen ist das im Kochen aus der Iridiumlösung gefällte Pulver weit schwächer. Das Iridium ist, wie Frick (Pogg. Ann. XXXI. 17) gezeigt hat, für die Porcellan-Malerei das schönste und reinste Schwarz, gegen welches die besten schwarzen Farben, die man zeithero anwandte, bräunlich aussehen. Auch gibt es ein reines Grau, und läßt sich mit vielen andern Porcellanfarben verarbeiten, ohne auf diese anders als wie Grau oder Schwarz zu wirken, was mit dem gewöhnlichen Schwarz nur selten der Fall ist.

Das Iridium verbindet sich mit dem Sauerstoff in 4 Verhältnissen. Iridiumoxydul, aus gleichen Atomen Iridium und Sauerstoff bestehend, wird durch Digestion des Iridiumchlorürs mit Ätzlauge dargestellt, und ist ein schwarzes Pulver, welches mit Wasser ein graues Hydrat und mit Säuren schmutzig grüne Salze liefert, nach dem Glühen aber nicht mehr in Säuren löslich ist.

Überiridiumoxydul (Sesquioxydul), aus 2 At. Metall und 3 At. Sauerstoff zusammengesetzt, bildet sich, wenn fein zertheiltes Iridium bei dem Zutritt der Luft erhitzt wird, und noch leichter unter dem Einfluß der fixen Alkalien; ferner auch beim Glühen des Iridiums mit Salpeter, oder mit chlorsaurem Kali. Es ist bläulichschwarz, löst sich in Säuren mit gelblich bis schwarzbrauner Farbe, jedoch nur schwer auf, und gibt mit Wasser ein braunes Hydrat, mit Säuren aber rothe oder braune Salze. Es verbindet sich auch mit Alkalien, die Rolle einer Säure übernehmend, zu iridiumsauren

Digitized by Google

Salzen. Das Iridiumoxyd, bestehend aus 1 At. Metall und 2 At. Sauerstoff, ist im isolirten Zustande nicht bekannt, bildet aber mit Säuren eigenthümliche Salze, von denen bis jetzt aber nur ein einziges hervorgebracht werden konnte, nehmlich das schwefelsaure, welches entsteht, wenn das Iridium durch Schwefelwasserstoff aus dem Chlorid gefällt und dieser Niederschlag dann in Salpetersäure aufgelöst wird, was schon ohne Hülfe von Wärme geschieht. Die gelbe Auflösung gibt nach dem Abdampfen ein gelbes, gummiartiges, nicht krystallisirtes Salz, dessen Auflösung weder von kaustischen, noch kohlensauren Alkalien gefällt wird. Überiridiumoxyd, aus 1 At. Metall und 3 At. Sauerstoff zusammengesetzt, bildet sich durch Digestion des mit Salpeter geglühten Iridiums mit Königswasser; es bildet ein bräunlich- oder grünlichgelbes Hydrat, dessen Verhalten zu Säuren aber noch unbekannt ist. Das blaue Iridiumoxyd ist eine Verbindung von Oxydul mit Überoxydul. — Von den Säuren vermag nur die concentrirte Salpetersäure bei längerer Einwirkung das Iridium zu oxydiren und aufzulösen. Durch Desoxydation der höhern Iridiumsalze und Oxydsalze mittelst Schwefelwasserstoffgas, Eisenvitriol, Zinnsolution u. s. w. oder durch Oxydation der niedern Oxyde und Oxydsalze erhält man blaue, grüne ꝛc. Verbindungen von Oxydul und Sesquioxydul oder ihren Salzen, und man kann so in den Lösungen der Iridiumsalze alle Regenbogenfarben hervorbringen.

Auf das Iridium wirkt das Königswasser nur dann ein, wenn es noch mit Platin verbunden ist. Mit dem Chlor verbindet es sich aber in 4 verschiedenen Verhältnissen. Beim Erhitzen des Iridiums in Chlorgas entsteht Iridiumchlorür, welches ein dunkelgrünes, stark abfärbendes und in Wasser unlösliches Pulver darstellt. Das Überiridiumchlorür (Sesquichlorür) bildet sich beim Auflösen des Sesquioxyduls in Salzsäure. Es ist dunkelbraun, undurchsichtig, und gibt beim Verdunsten eine glänzend schwarze, an der Luft feucht werdende Masse. Das Iridiumchlorid wird durch Behandlung des Sesquichlorürs mit concentrirtem Königswasser erhalten. Beim Abdampfen zieht es sich ins Rothe, auch ist es nach dem Eintrocknen in dünnen Kanten roth. Mit den Chloralkalien gibt es die schon früher bekannt gewesenen Doppelsalze. — Das beste Auflösungsmittel für das Iridium ist das Chlornatrium (Kochsalz) mit Chlorüberschuß, wobei sich ein in Wasser auflösliches Iridiumnatriumchlorid bildet. — Iridiumsalmiak schlägt sich, gleich dem Platinsalmiak, nieder, wenn man Salmiak oder etwas Ammoniak zu einer concentrirten Auflösung des Irdiumchlorids bringt. Dieses Salz erzeugt sich häufig in der St. Petersburgischen Platinmanufactur beim Verdampfen der Flüssigkeit, aus der das Platin durch Salmiak abgeschieden worden ist. Es bildet kleine, rothe Krystalle, die zerrieben ein dunkelrothes Pulver geben, und beim Glühen das Metall im porösen Zustande hinterlassen. In 20 Theilen kaltem Wasser ist der Iridiumsalmiak mit dunkelrother Farbe auflöslich und 1 Theil derselben färbt noch merklich 40000 Theile Wasser. Mit dem Platinsalmiak geht er eine chemische Verbindung ein, diesem schon in geringer Menge eine ziegelrothe Farbe ertheis-

Digitized by Google

lend. Wird die Auflösung des Iridiumsalmiaks, mit Kleesäure versetzt, dem Sonnenlichte ausgesetzt, so erfolgt sehr bald eine fast totale Entfärbung der Auflösung; es entwickelt sich kohlensaures Gas und nach kurzer Zeit scheidet sich, unter fortdauernder Gasentwicklung, metallisches Iridium von grauer Farbe ab. — Das Iridiumüberchlorid (Sesquichlorid) ist in isolirter Form nicht bekannt. Ein Doppelsalz desselben bildet sich, wenn Iridium durch Salpeter oxydirt und die Masse direct mit Salzsäure und Salpetersäure behandelt und die Auflösung bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet wird. — Das Kohleniridium bildet sich auf eine ähnliche Weise wie das Kohlenplatin; es ist schwarz und verbrennt wie Feuerschwamm zu metallischem Iridium. Das Phosphoriridium sieht dem reinen Iridium ähnlich und verbrennt in der Glühhitze zu phosphorsaurem Iridiumoxydul und Metall. Mit dem Schwefel verbindet sich das Iridium in der Glühhitze unmittelbar, und durch Fällen der entsprechenden Chlorverbindungen mit Schwefelwasserstoffgas entstehen verschiedene Iridiumschwefel-Verbindungen. — Mit den Metallen legirt sich das Iridium nur bei sehr hoher Temperatur. Die Legirung von nur einigen Procenten Iridium mit Platin ist geschmeidig, hart und daher dauerhafter als Platin selbst. Die Legirung von Platin mit mehr Iridium ist brüchig und eine Legirung von gleichen Theilen ist ganz spröde, aber schweißbar.

Das Osmium kommt mit Iridium verbunden in dem Platinsande und in dem Platinerz selbst vor. Unter letzterm finden sich auch Körner von Osmium-Iridium von 19,255 spec. Gew., die im Glühen nicht verändert werden. Man gewinnt das Osmium bei Gelegenheit der Darstellung des Iridiums entweder als Osmiumsäure oder als Osmiumchlorid, oder auch als Chlorür. Aus diesen Verbindungen wird das Metall geschieden, wenn man das Chlorosmium oder die Osmiumsäure mit Ammoniak sättigt, die Flüssigkeit mit Salmiak und kohlens. Natrum versetzt, die Flüssigkeit zur Trockne abdampft und die Salzmasse in einer Retorte bis zum schwachen Glühen erhitzt, wobei das Metall leicht reduzirt wird. Laugt man hierauf die Masse mit Wasser aus, so bleibt das Osmium als schwarzes Pulver zurück. Oder man kann die Osmiumsäure, oder das osmiumsaure Ammoniak mit Salzsäure im Überschuß versetzen und die Reduktion mittelst Zink oder Quecksilber vornehmen. Dasselbe gilt auch vom Chlorosmium. Durch Wasserstoff und organische Substanzen wird das Osmium ebenfalls leicht reduzirt.

Das Osmium erscheint gewöhnlich als ein schwarzes oder schwarzblaues Pulver, das aber auch als eine zusammenhängende Masse erhalten werden kann, welche eine weißliche (nach andern kupferrothe) Farbe hat und Metallglanz annimmt. Es ist ein wenig elastisch-biegsam, läßt sich leicht pulvern und scheint nach den Untersuchungen Berzelius und anderer Chemiker ein größeres specifisch. Gewicht zu besitzen als Platin und Iridium. Bei Ausschluß der Luft ist es unschmelzbar und nicht flüchtig. An der Luft zieht es bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff an, und das mit Quecksilber reduzirte Metall oxydirt sich oft unter Entzündung, dabei einen eigenthümlichen starken Geruch verbreitend, und sublimirt, in einer Luft enthaltenden Retorte

Digitized by Google

erhitzt, größtentheils zu Osmiumsäure, von welcher auch der ebenerwähnte starke Geruch des Osmiums herrührt. Es färbt die Alkoholflamme weiß. Das Osmium hat mehrere Oxydationsstufen. Das Oxydul ist im Hydratzustande ein schwarzes Pulver, welches sich in Säuren mit dunkelgrüner Farbe auflöst und mit brennbaren Körpern detonirt. — Das Osmiumsesquioxydul ist braunschwarz, und fällt, mit Ammoniak verbunden, nieder beim Kochen und Abdampfen des osmiumsauren Ammoniaks; in Säuren ist es mit gelblich- bis schwarzbrauner Farbe, aber nur wenig auflöslich, durch Zink daraus nicht fällbar. Das Osmiumoxyd ist ein schwarzes Pulver, welches sich bei Ausschluß der Luft rothglühen läßt und mit brennbaren Substanzen detonirt. In Alkalien ist es leicht löslich, in Säuren aber nicht. Diese Oxyde bestehen aus 1, 1½ und 2 At. Sauerstoff und 1 At. Metall. Die höchste Oxydationsstufe des Osmiums ist die Osmiumsäure, die aus 1 At. Metall und 3 At. Sauerstoff besteht. Sie bildet sich, wie oben erwähnt worden, beim Erhitzen des Osmiums bei Zutritt der Luft, und entsteht auch beim Auflösen des Metalls in concentrirter Salpetersäure oder Königswasser. Sie ist farblos, durchsichtig, wie Wachs biegsam, besitzt einen äußerst heftigen, durchdringenden, dem Chlor und Jod ähnlichen Geruch, und einen brennend scharfen, dem Gewürznelkenöl ähnlichen, aber nicht sauren Geschmack. Ihr Dampf, die Respirationsorgane und die Augen heftig reizend, röthet Lakmus nicht. Schon unter 100° zu einer wasserklaren öligen Flüssigkeit schmelzend, gesteht sie beim Erkalten zu einer farblosen, festen Masse, kommt dann bei stärkerer Hitze ins Kochen und sublimirt in Nadeln. Auf glühenden Kohlen verpufft sie wie Salpeter. In Wasser ist sie leicht auflöslich, auch Äther und Alkohol löst sie auf; die Lösung färbt die Haut schwarz. Viele sich leicht oxydirende Körper färben die wässerige Osmiumsäure anfangs purpurroth, dann blau und fällen endlich das Osmium als schwarzes Pulver; durch diese Reduktion werden daher auch vegetabilische und thierische Stoffe schwarz gefärbt. Durch wenig Ameisensäure fällt das Osmium in Gestalt eines tief dunkelblauen Pulvers aus der Osmiumsäure nieder, welches so verbrennlich ist, daß es mit chlorsaurem Kali verpufft, wenn dieses damit gemengt und erhitzt wird. Schweflige Säure bringt in der wässerigen Osmiumsäure eine indigblaue Farbe hervor. Durch Desoxydation der Osmiumsäure und durch Oxydation der niedern Oxydationsstufen des Osmiums erhält man ein blaues Oxyd, welches wahrscheinlich osmiumsaures Osmiumoxyd ist.

Die Osmiumoxyde bilden Salze, die denen von Iridium sehr ähnlich sind. — Die Osmiumsäure geht mit den Basen Verbindungen ein zu osmiumsauren Salzen, welche orangegelb und braun gefärbt sind, nur wenig riechen und die Säure selbst in hohen Temperaturgraden fest zurückhalten. Das Osmium hat ein Chlorür, ein Sesquichlorür, ein Chlorid und ein Sesquichlorid. Das Chlorür und Chlorid erhält man durch Erhitzen von Osmium in einem Strom von Chlorgas. Sie bilden sich beide zugleich, aber das Chlorür, als das am wenigsten flüchtige, setzt sich zunächst an das

Digitized by Google

Metall als eine schön dunkelgrüne krystallisirte Masse, das Chlorid aber erst ein Stück weiter davon als ein zinnoberrothes Pulver an. Das Sesquichlorür und Sesquichlorid ist nur in seiner Doppelverbindung mit Chlorammonium bekannt. Das Osmiumchlorür und Chlorid gibt Doppelsalze mit Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium. Mit dem Phosphor verbindet sich das Osmium zu einer metallisch weißen Masse und mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen. Mit andern Metallen geht zwar das Osmium Verbindungen ein, die aber nur wenig gekannt sind. Döbereiner (Ann. d. Ph. XIV. 16) fand, daß Osmium-Iridium durch Glühen mit Schwefelnatrium im Maximum auf die Weise zersetzt wird, daß der nach Auslaugung des Schwefelalkalis bleibende Rückstand durch einmaliges Glühen mit 1 Theil kohlensaurem Kali und 2 Theilen Salpeter oxydirt werden kann. Die Lösung des Schwefelalkalis ist dunkelgrün und gibt mit Säuren einen dunkelgrauen Niederschlag von Schwefelmetallen.

Das Palladium kommt in und mit den Platinerzen vor, findet sich ferner in dem brasilianischen Platinsande in kleinen Körnern und ist in Begleitung von gediegenem Golde und Selenblei neuerlich bei Tilkerode am Harz von Zinken und Bennecke entdeckt worden. Breithaupt fand auch unter dem Sibirischen Platinerz weiße Körner von 12,926 bis 13,2 spec. Gewicht, von denen er vermuthet, daß sie hauptsächlich aus gediegen Palladium bestehen.

Man kann das Palladium nach Wollaston vor der Fällung des Platins aus der Auflösung des Erzes in Königswasser, nachdem aller Säure-Überschuß entfernt ist, mittelst Cyanqueckſilber fällen, weil die übrigen Metalle davon nicht niedergeschlagen werden, und den Präcipitat ausglühen, wobei metallisches Palladium im Rückstande bleibt.

Das Palladium ist in der Farbe und dem Glanze dem Platin sehr ähnlich; seine Härte ist etwas weniges größer, als die des Stangeneisens. Es ist geschmeidig, läßt sich leichter schweißen als Platin und in dünne Platten austreiben; sein spec. Gewicht beträgt 11,3—11,8. Es erfordert zum Schmelzen fast dieselbe Temperatur wie das Platin; in einem starken Essenfeuer kleben jedoch seine Theile zusammen, so daß man es nachher hämmern und strecken kann. Bei der gewöhnlichen Temperatur wirken weder Luft noch Wasser auf dasselbe, beim starken Erhitzen nimmt aber seine Oberfläche eine blaue Farbe an; bei noch stärkerem Erhitzen erhält es aber seinen Metallglanz wieder, den es dann auch beim raschen Abkühlen, z. B. durch Eintauchen in Wasser, behält. Auf einer durch Sauerstoffgas in Flamme gesetzten Kohle oder vor dem Knallgasgebläse bis zum Sieden erhitzt, verbrennt es mit lebhaftem Funkensprühen. Es ist ein eben so schlechter Wärmeleiter als das Platin, mit welchem es übrigens als Palladiummohr die zündende Eigenschaft theilt (s. B. Rep. 17. B. S. 97). Das Palladium hat 2 Oxydationsstufen. Das Oxydul bildet sich beim Schmelzen des Palladiums mit Kali und Salpeter, so wie beim Auflösen des Metalls in Salpetersäure und Vitriolöl. Es ist schwarz, als Hydrat dunkelbraun, welches letztere auch

Digitized by Google

leichter als das reine Oxyd von den Säuren aufgelöst wird, und mit diesen braune oder rothe Salze gibt. Das geglühte Oxydul ist in Säuren unlöslich. — Die Palladiumoxydulsalze geben mit einigen Alkalisalzen Doppelsalze von grüner und blaßrother Farbe. Das Oxydul besteht aus gleichen Atomen Sauerstoff und Metall. Es löst sich auch in wässerigen Alkalien auf. Das Oxyd erhält man durch Zersetzung von Doppelchlorpalladium-Chlorkalium mit wässerigen Alkalien. Es ist schwarz von Farbe und besteht aus 1 At. Metall und 2 At. Sauerstoff. Das Hydrat dieses Oxydes besitzt eine dunkelgelbbraune Farbe, löst sich, selbst im feuchten Zustande, nur langsam in Säuren auf, mit welchen es die Palladiumoxydsalze bildet, und wird von concentrirter Salzsäure aufgenommen, während es mit verdünnter Chlor entbindet. In wässerigen Alkalien löst es sich auf.

Mit dem Chlor verbindet sich das Palladium ebenfalls in 2 Verhältnissen. Das Chlorür erzeugt sich beim Auflösen des Palladiums in Salpetersalzsäure (Königswasser), welche dasselbe schon in der Kälte auflöst, und schießt, nach Verdampfen der überschüssigen Säure, in undeutlichen, gelben, im Wasser schwer löslichen Krystallen an. Es bildet leicht auflösliche gelbe Doppelchlorüre mit Kochsalz, Chlorkalium und Salmiak.

Das Palladiumchlorid kann nicht isolirt erhalten werden; wenn man aber das Palladiumchlorür-Doppelsalz mit Chlorkalium oder Chlorammonium in Königswasser auflöst, und dieses zur Trockne abdunstet, so bleibt eine zinnoberrothe oder braune Masse zurück, die jetzt die höhere Chlorstufe, nehmlich Palladiumchlorid, enthält. Das Palladium-Kaliumchlorid ist in kaltem Wasser wenig löslich; von warmem wird es zersetzt in sich entwickelndes Chlor und in Chlorürsalz. Das Palladiumchlorid bildet sich indessen für sich auf nassem Wege, wenn man Palladium in concentrirtem Königswasser auflöst; denn setzt man zu einer solchen Auflösung etwas Chlorkalium, so erhält man zuerst einen zinnoberrothen Niederschlag von Chlorid-Doppelsalz, und dann einen weit stärker gelbbraunen von Chlorür-Doppelsalz.

Die Palladiumauflösung wird durch Zink zu einem schwarzen metallischen Pulver gefällt. Zinkchlorür und Jodkalium erzeugen in der Solution von Palladiumchlorür dunkelbraune, fast schwarze Niederschläge, salpetersaures Queckſilberoxydul einen grünlichschwarzen, und Schwefelwasserstoff, so wie Schwefelammonium, einen schwarzen Niederschlag. Eisenvitriol fällt daraus das Palladium im metallischen Zustande.

Das Palladium verbindet sich mit dem Kohlenstoff, durch Schmelzen in einem Kohlentiegel; diese Verbindung ist spröde und hinterläßt nach dem Verbrennen der Kohle reines poröses Metall. Ein Palladiumblech, über eine Alkoholflamme gehalten, welche an kein anderes Metall Ruß absetzt, überzieht sich im inneren Theile derselben, wo es blaß rothglühend wird, mit Ruß, welcher, von dem Blech abgenommen und verbrannt, Palladium läßt (s. Poggend. Ann, 3,71). Mit Phosphor bildet das Palladium eine leichtflüssige Verbindung. Das Schwefel-Palladium ist ebenfalls leichtflüssig, spröde, metallisch glänzend und grauweiß. Die Palladiumlegirungen sind meistens spröde.

Digitized by Google

Chenevix behauptet aus synthetischen Versuchen, daß das Palladium ein Gemisch aus Platin und Queckſilber ſey. Grüner Eiſenvitriol fällt zwar weder die Auflöſung des Platins, noch die des Queckſilbers; als er aber beiderlei Auflöſungen zuſammengoß, oder in der Platinauflöſung rothes Queckſilberoxyd auflöſte, ſchlug der Eiſenvitriol einen metalliſchen Stoff nieder, der geſchmolzen dem Palladium völlig glich, auch das ſpecifiſche Gewicht deſſelben beſaß und aus etwa 2 Th. Platin und 1 Th. Queckſilber beſtand. Analytiſche Verſuche gelangen ihm nicht; er konnte aber auch dem künſtlichen, von ihm gemachten Palladium das Queckſilber nicht abſcheiden. Andere Chemiker, welche die Zuſammenſetzung des Palladiums auf dem von Chenevix angegebenen Wege verſuchten, bemühten ſich vergebens, durch Syntheſis Palladium darzuſtellen, ſo daß ſeine Zuſammenſetzung noch ſehr problematiſch erſcheint.

Das Rhodium iſt in der Auflöſung des Platinerzes enthalten und wird daraus als Schwefelrhodium in Verbindung mit andern Schwefelmetallen gewonnen, wenn man aus der mit Alkohol verdünnten Platinlöſung zuerſt das Platin fällt, und dann in die davon abfiltrirte Flüſſigkeit Schwefelwaſſerſtoffgas bis zur Sättigung leitet, die Flaſche verſchließt und 12 Stunden lang an einem warmen Orte ſtehen läßt, damit ſich die gebildeten Schwefelmetalle abſetzen können. Die davon abfiltrirte alkoholiſche Flüſſigkeit ſetzt beim Verdunſten noch etwas Schwefelmetall ab. Sämmtliche Schwefelverbindung wird nach dem Trocknen geröſtet, bis kein Geruch nach ſchwefliger Säure mehr wahrgenommen werden kann, und hierauf mit ſtarker Salzſäure behandelt, welche ſchwefelſaures Palladiumoxyd auflöſt, während Rhodium und Iridium nebſt etwas Platin im Rückſtande bleiben. Dieſer Rückſtand wird nun im bedeckten Platintiegel mit dem 6fachen Gewicht Kali sulph. acid. zuſammengeſchmolzen, wobei ſich das Rhodium unter Entwicklung von ſchwefliger Säure oxydirt; ſobald aber beim Abnehmen des Deckels die Salzmaſſe an der Oberfläche geſteht und kryſtalliſirt, wird der Tiegel vom Feuer genommen und abgekühlt. Das erzeugte Rhodiumſalz löſt man hierauf in kochendem Waſſer auf, und fällt das Rhodium daraus entweder durch Zink, oder man verſetzt die Solution mit kohlenſaurem Natrum im Überſchuß, dampft zur Trockne ab, glüht den Rückſtand im Platintiegel, laugt ihn hierauf mit Salzſäure und heißem Waſſer aus und reduzirt das zurückbleibende Oxyd durch Waſſerſtoffgas zu Rhodiummetall.

Das Rhodium erſcheint, auf vorſtehende Weiſe dargeſtellt, als ein graues Pulver, welches ſich zwar nicht auf der Kohle durch Sauerſtoffgas ſchmelzen läßt, doch etwas zuſammenhängend und ſilberweiß wird. Sein ſpec. Gew. iſt ungefähr 11,0. Es iſt ſpröde, ſehr hart und zerreiblich, ungemein ſtrengflüſſig und nicht ſchweißbar; für ſich allein iſt es auch in allen Säuren, ſelbſt im Königswaſſer, unauflöslich und wird von letzterm nur in Verbindung mit Platin, Kupfer, Wismuth oder Blei aufgelöſt. Es hat übrigens ebenfalls die Eigenſchaft des Platins, in feinzertheiltem Zuſtande den Sauerſtoff zu abſorbiren und beſitzt daher dieſelbe Kraft zu oxydiren und zu

Digitized by Google

zünden. Das Rhodium hat zum Sauerstoff eine ziemlich große Verwandtschaft, und verbindet sich mit demselben in 2 Verhältnissen. Rhodiumoxydul bildet sich beim Erhitzen des Metalls an der Luft, ist aber stets mit Oxyd verbunden. Rhodiumoxyd entsteht beim Glühen des Rhodiums mit Kalihydrat und Salpeter, wobei unter Entzündung des Metalls und schwacher Verpuffung eine aufgeschwollene, nach dem Erkalten dunkelbraune Masse im Rückstande bleibt, die, durch Salzsäure zersetzt, Rhodiumoxydhydrat von grünlichgrauer Farbe liefert. Es bildet mit den Säuren gelbe und rothe Salze. Die Rhodiumsalze geben für sich und mit Flußmitteln unschmelzbares metallisches Rhodium. Das Metall und Oxyd wird von doppelt schwefels. Kali beim Schmelzen zu einer nach dem Erkalten gelben Masse aufgelöst. Das schwefelsaure Kali-Rhodiumoxyd ist in einer concentrirten Solution sehr dunkel, fast schwarz; nach dem Erkalten und bei einem gewissen Grade von Verdünnung kann die Solution auch hellgelb seyn. — Mit dem Chlor geht das Rhodium 2 Verbindungen ein. Die erste, das Chlorür, wird erhalten, wenn Chlor über glühendes Rhodium getrieben wird. Sie ist von rosenrother Farbe und besteht aus 1 At. Rhodium und 2 At. Chlor. In Wasser und Salzsäure ist das Chlorür unauflöslich. Das Rhodiumchlorid, die 2te Verbindung des Chlors mit dem Rhodium, kommt in den Doppelchloriden von Rhodium und Alkalien vor, und enthält 3 At. Chlor; man erhält dasselbe durch Zersetzung seines Kalium-Doppelsalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Es bildet eine schön rothe Auflösung. Die Doppelsalze von Rhodiumchlorid mit Chlorkalium oder Chlornatrium werden erhalten, wenn man Rhodium mit Chlorkalium oder Chlornatrium mengt, und in einem Strom von Chlorgas schwach glüht. Mit dem Schwefel verbindet sich das Rhodium zu einer graublauen, metallisch glänzenden Masse. Die Rhodiumlegirungen sind noch wenig bekannt. Daß ein Zusatz von Rhodium den Stahl sehr verbessert, ist schon im 1. B. S. 788 erwähnt worden. Es wird auch für sich zu Schreibfedern verwendet.

Plumbum. Blei.

Das Blei ist von den früheſten Zeiten her bekannt. Moſes thut deſſelben öfters Erwähnung, und Homer beſchreibt es als ein Metall, deſſen man ſich zur Zeit des trojaniſchen Krieges häufig bediente. Es findet ſich ſehr mannichfaltig in der Erde, doch ſelten als gediegenes Metall oder in Verbindung mit andern Metallen; dagegen ſehr häufig mit Schwefel verbunden im Bleiglanz und einigen complicirten Schwefelmetallen. Im oxydirten Zuſtande kommt es mit Säuren verbunden vor, nehmlich mit Kohlenſäure als Bleiglas, mit Schwefelſäure als natürlicher Bleivitriol, mit Chlor als Hornblei, mit Phosphorſäure als grünes Bleierz u. ſ. w.

Das metalliſche Blei wird im Großen aus dem Bleiglanz oder der beim Abtreiben des ſilberhaltigen Bleis gebildeten Glätte dargeſtellt. Der Bleiglanz wird entweder durch Röſten in Röſthaufen, Röſtſtätten oder Röſtöfen

Digitized by Google

von einem Theil Schwefel befreit und das jetzt aus Bleioxyd, Bleivitriol und unzersetztem Schwefelblei bestehende Erz in Flamm- oder Schachtöfen mit Kohle und Zusatz von Kalk eingeschmolzen, wobei das Blei abfließt, und die mit unzersetztem Schwefelblei (Bleistein) zurückbleibenden Schlacken durch wiederholtes Rösten und Ausschmelzen zu Gute gebracht werden; oder indem man ihn sogleich mit Gußeisen, Abgängen von metallischem Eisen, oder mit einem Eisenerze glüht. Das auf diese Weise bereitete Blei heißt **Werkblei**. Aus dem kohlensauren Bleioxyde und der Glätte wird das Blei ebenfalls in Schacht- und Flammenöfen mit Kohle und Kalkzusatz ausgeschmolzen, welches den Namen **Frischblei** führt. Ist das Blei gold- oder silberhaltig, so wird es auf Treibheerden oxydirt (abgetrieben), wo Gold und Silber zurückbleiben, und dann das Bleioxyd auf die angezeigte Weise reduzirt. Das **käufliche Blei** ist gewöhnlich mit Kupfer und Eisen verunreinigt. Um sich reines Blei zu verschaffen, fällt man eine verdünnte Auflösung des im Handel vorkommen Bleis in Salpetersäure mit Zink, wo das Blei in baumähnlicher Gestalt (Bleibaum) sich ausscheidet; oder man glüht das durch wiederholte Krystallisation gereinigte salpetersaure Bleioxyd im irdenen Tiegel bis zur Verjagung der Salpetersäure, und reduzirt das Oxyd durch Kohle. Man kann auch die Bleizuckerauflösung durch Schwefelsäure fällen und das gut ausgewaschene schwefelsaure Bleioxyd mit Pottasche und Kohle glühen. Überhaupt läßt sich das oxydirte Blei in seinen Verbindungen sehr leicht zu Metall reduziren, wenn man es vor dem Löthrohr im Kohlengrübchen mit Soda und Borax der Reduktionsflamme aussetzt, oder bei größerer Quantität in einem bedeckten Tiegel mit Öl und Borax oder mit schwarzem Fluß schmilzt.

Das Blei hat eine graulichweiße Farbe und starken Glanz, wenn es eben ausgeschmolzen und frisch angeschnitten worden ist, den es auch in vollkommen trockner Luft unverändert behält, in feuchter Luft aber bald verliert; es besitzt ein spec. Gewicht von **11,445**, einen schwachen unangenehmen Geschmack und verbreitet, wenn es gerieben oder erhitzt wird, einen eigenthümlichen Geruch. Es färbt, auf weiße Körper gestrichen, diese grau. Es ist unter den Metalleen das weichste, nimmt vom Nagel Eindrücke an, läßt sich mit dem Messer schneiden und, wenn es nach dem Schmelzen nicht zu schnell abgekühlt worden, besitzt es eine solche Weichheit, daß es sich wie nasses Leder biegen läßt, ohne beim Biegen wie Zinn zu knirschen. Seine Dehnbarkeit ist bedeutend; es läßt sich unter dem Hammer oder zwischen Walzen zu dünnen Blättchen ausdehnen, aber nicht zu feinem Drath ziehen. Die Härte und Elasticität desselben sind nur gering, daher es auch wenig Klang besitzt. Es ist sehr leichtflüssig, schmilzt schon vor dem Glühen und krystallisirt beim langsamen Erkalten in 4seitigen Pyramiden. Durchs Granuliren kann es in einen Zustand versetzt werden, wo seine Theilchen fast nur wie feuchter oder fetter Sand zusammenhängen. In gesperrten Gefäßen, oder mit Kohlenstaub bedeckt, erträgt es einen hohen Grad von Rothglühhitze, ohne sich merklich zu verflüchtigen, kommt aber beim Weißglühen ins Kochen, wo

Digitized by Google

es sich verflüchtigt. Leitet man einen Strom von Sauerstoffgas auf das stark erhitzte Blei, so brennt es, einen dicken Rauch ausstoßend, mit einer glänzend weißen Farbe; selbst an der atmosphärischen Luft entzündet es sich bei hinlänglich starker Erhitzung. Der Dampf des Bleis wirkt betäubend und lähmend.

Während das Blei sich in trockner Luft vollkommen unverändert erhält, erleidet es in feuchter Luft eine sehr deutliche, wiewohl schwache Oxydation, verliert seinen metallischen Glanz und nimmt eine rein graue matte Oberfläche an. In einer mit Wassergas gesättigten Atmosphäre geht diese Oxydation in wenigen Tagen vor sich, das Metall aber läuft zuvor mit mehreren Farben an. Legt man ein mit einem Messer rein geschnittenes oder geschabtes Stück Blei unter die Wasserglocke, so entsteht ein successiver Anlauf von allen Farben des Regenbogens. Innerhalb weniger Stunden hat die Oberfläche eine gelblichbraune Farbe angenommen, welche bald in eine hübsch blaue übergeht; die grüne, rothe und violette Farbe zeigen sich ebenfalls, doch weniger herrschend, und endlich erscheint die ganze Oberfläche mit einem matten, grauen Häutchen bedeckt. Bei Anwendung einer gelinden Wärme erfolgt die Oxydation schneller und das Blei wird in einigen Tagen vollkommen mit diesem grauen Häutchen bedeckt, welches als ein Suboxyd angesehen werden kann. Bleispähne, in die Wasserglocke gelegt, werden, obwohl sie äußerst fein sind, doch nur auf der Oberfläche oxydirt, erhalten aber doch eine merkliche Zunahme am Gewicht.

Das Blei bildet mehrere Oxydationsstufen. Wird es beim Zutritt der Luft (selbst einer völlig wasserfreien) in Fluß erhalten, so bedeckt es sich bald mit einer Haut und wird durch Entfernung derselben bei beständiger Erneuerung der metallischen Oberfläche in ein graues Pulver, in Bleiasche (Cinis Plumbi), verwandelt, welche Berzelius für ein Bleisuboxyd, Proust aber für ein Gemeng aus gelbem Bleioxyd und Metall ansieht. Ein reines Suboxyd soll aber erhalten werden, wenn man trocknes kleesaures Blei in einer Glasröhre, aus der durch einen Strom von Kohlensäure die atmosphärische Luft vertrieben worden, so lange erhitzt, bis der Inhalt durchaus eine graue Farbe angenommen hat. Dieses Suboxyd zeigt beim Reiben in einem Achatmörser einen sehr auffallenden Metallglanz und besteht aus 2 At. Blei und 1 At. Blei. Die Bleiasche geht beim anhaltenden Glühen in Berührung mit der Luft in gelbes Bleioxyd über, das den Namen Bleigelb, Masticot erhalten hat. Dasselbe wird ebenfalls gewonnen, wenn man kohlensaures oder salpetersaures oder sauerkleesaures Blei durch schwaches Glühen im Platin- oder Hessischen Schmelztiegel zersetzt. — Das Bleioxyd ist ein schweres, gelbes, geschmackloses Pulver, welches beim Reiben rothgelb und beim Erhitzen vorübergehend bräunlich roth wird. Es läßt sich auch in Krystallform darstellen, wenn man nach Becquerel (Ann. de Ch. et de Ph. LI. S. 101) einen Theil des Oxyds mit 4—6 Th. reinen Kalis einige Minuten lang in einem offenen Silbertiegel bis zum anfangenden Rothglühen erhitzt, wo sich das Oxyd vollständig auflöst, dann nach dem Erkalten die geglühte

Digitized by Google

Masse mit Wasser behandelt, wo sich Sauerstoff entbindet, herrührend von durch die Hitze gebildetem Kaliumsuperoxyd, und Krystalle des Bleioxyds niederfallen. Auch **Brendecke** (B. Rep. 5. 318) erhielt krystallisirtes Bleioxyd, als er in vorher bis 20 R. erwärmtes Kalkwasser, unter öfterem Umschütteln desselben, eine Auflösung von Bleizucker tröpfelte. Das Oxyd, sich bald ausscheidend, erscheint, auf einem Filter gesammelt, nach dem Trocknen in perlmutterglänzenden Krystallschuppen, die sich weich und wie Talk anfühlen, und, in geringer Menge auf die Haut, Holz ꝛc. gestrichen, diesen Körpern eine glänzende Oberfläche ertheilen. Zerlegt man eine kochendheiße Auflösung des Bleizuckers mit einer ebenfalls kochenden Auflösung von Ätzkali, so fällt das Bleioxyd als ein aus sehr glänzenden Metallflimmern bestehendes rothes Pulver nieder, das sich durch Kohlenoxyd und Wasserstoff bei einer etwas über den Siedpunkt des Wassers steigenden Temperatur reduziren läßt. Ein solches gewonnene Blei zeigt glänzende Metallflitter, erhält sich an trockner Luft lange unverändert, oxydirt sich aber in feuchter Luft langsam. Über 70° erhitzt entzündet es sich und verbrennt, schwach explodirend, zu gelbem Bleioxyd.

Mit den Säuren, zu welchen das Bleioxyd eine starke Affinität besitzt, bildet es die Bleisalze, welche farblos sind, wenn die Säure nicht gefärbt ist, und ein großes specifisches Gewicht besitzen. Sie geben, auf der Kohle vor dem Löthrohr mit kohlensaurem Natrum erhitzt, ein Bleikorn. Die auflöslichen schmecken süß zusammenziehend; die in Wasser unauflöslichen werden meistens von der Salpetersäure aufgelöst. Die in Wasser aufgelösten Bleisalze werden durch Zink, Kadmium und Zinn metallisch gefällt, durch Alkalien weiß als Hydrat, und durch kohlensaure Alkalien als kohlensaures Bleioxyd. Verdünnte Schwefelsäure und die schwefelsauren Alkalien gehören zu den vorzüglichsten Reagentien auf Bleiverbindungen; sie schlagen aus diesen Auflösungen schwefelsaures Bleioxyd als ein weißes, schweres Pulver nieder, das in Wasser und verdünnten Säuren nur in höchst unbedeutender Menge auflöslich ist. Jodkalium, chromsaures Kali und Gerbstofflösung geben mit den Bleiauflösungen, wenn diese keinen Säureüberschuß enthalten, gelbe Niederschläge. Schwefelwasserstoffsäure und schwefelwasserstoffsaures Ammonium fällen aus den Bleisalzlösungen einen sehr reichlichen schwarzen Niederschlag, der selbst bei 100,000facher Verdünnung noch bemerkbar ist. Auf das in Wasser vertheilte schwefelsaure Bleioxyd ist aber die Wirkung des Schwefelwasserstoffs nur gering (s. 1. B. S. 130). **Reinsch** (Buchn. Rep. n. R. B. 6. S. 183) erhielt, als er Chlorblei in Wasser löste, etwas Salzsäure zusetzte und Schwefelwasserstoff durchleitete, oder wenn er verdünnten Bleizucker mit Salpetersalzsäure versetzte und dann Schwefelwasserstoff hinzubrachte, einen blutrothen, auf dem Filter braunroth werdenden, vor dem Löthrohr auf Kohle mit Natrum ein Bleikorn gebenden Niederschlag, der durch längeres Stehen in der schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit oder durch zu lange fortgesetzte Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas in schwarzes Schwefelblei übergeht. Wird dagegen die Bleiauflösung mit reiner chlorfreier Salz-

Digitized by Google

säure versetzt, so entsteht durch Schwefelwasserstoff statt des rothen Niederschlags ein hellgelber, der dann bei mehr Zusatz von Schwefelwasserstoff ebenfalls in schwarzes Schwefelblei übergeht. Simon (s. d. mit Sobernheim herausgegebene Toxikologie S. 297) beobachtete, daß der rothe Niederschlag sich am besten zeigte, wenn eine ziemlich concentrirte Auflösung von Chlorblei mit überschüssiger Salzsäure mit einer zur vollkommenen Fällung des Bleis nicht hinreichenden Menge Schwefelwasserstoffwasser versetzt wird. Wurde zu viel von diesem Reagens hinzugesetzt, daß die Flüssigkeit danach roch, so fiel das Schwefelblei schwarz nieder.

Mit Wasser verbindet sich das Oxyd, wenn man eine Bleisalzauflösung mit reinem fixen Alkali fällt, zu einem Hydrat, in Gestalt eines weißen Pulvers, das aus gleichen Atomen Oxyd und Wasser besteht. Fällt man aber die Bleilösung mit Ammoniak, so ist der Präcipitat stets ammoniakhaltig. In der Hitze verliert das Bleioxydhydrat sein Wasser, zu reinem Oxyd zurückkehrend. Nach Winkelblech scheint jedoch kein Bleioxydhydrat zu existiren; die Niederschläge, welche durch Ätzkali in den Bleisalzen entstehen, sind nach ihm bassische Salze, in denen durch die Hitze die entsprechenden Säuren erkannt werden.

Ob das reine Bleioxyd und das Bleioxydhydrat im Wasser wirklich auflöslich sind oder nicht, darüber sind die Angaben der Chemiker verschieden. Brendecke und Simon (Buchn. Repert. 3. R. S. 155) suchten durch Versuche zu beweisen, das das Bleioxyd, es mag dargestellt seyn, wie es will, weder in Glas- noch Bleigefäßen bei keiner Temperatur mit und ohne Zutritt der Luft sich nur im Geringsten in reinem oder Quellwasser löst, daß sich aber bei Zutritt der Luft, nach Maßgabe der Temperatur und der Menge der Luft schneller oder langsamer kohlensaures Bleioxyd erzeugt, welches sich in dem Wasser suspendirt und bei nicht äußerst sorgfältiger Filtration die Erscheinungen aufgelösten Bleis darbieten kann. Dasselbe Resultat wurde auch bei Anwendung des aus essigs. Bleioxyd durch Fällen mit Ätzlauge im Überschuß dargestellten Bleioxydhydrats erhalten. Herberger (B. Rep. n. R. 5. S. 55) bestättigte diese Angaben durch eigne deshalb angestellte Versuche, und zeigte, wie es gekommen sey, daß er früherhin das Gegentheil beobachtet zu haben glaubte. Tunnermann und Andere sind der Meinung, daß nur salzsaure Salze haltiges Wasser etwas Bleioxyd auflöse, daher auch Dumas zum Schutze der bleiernen Wasserleitungsröhren in bestimmten Entfernungen Eisen in denselben befestigt, welches die Oxydation und Auflösung von ihnen abwendet.

Bonsdorf hat über das Verhalten des Bleis zu Wasser in flüssiger Form verschiedene Versuche angestellt (s. Ann. d. Phys. u. Ch. XLI. S. 306) und den obigen entgegengesetzte Resultate erhalten. Legt man frisch geschnittene Stücke von metallischem Blei in reines, aber lufthaltiges, destillirtes Wasser, so bildet sich augenblicklich ein Wölkchen von Bleioxydhydrat, welches zu Boden fällt, und dabei in nicht unbedeutender Menge vom Wasser aufgelöst wird. Sowohl das auf eben beschriebene Art gebildete Hydrat, als das durch

Digitized by Google

Zersetzung vermittelst Wärme von salpeters. Bleioxyd gewonnen, ist in etwa 7000 Th. Wasser löslich; diese Auflösung, welche alkalisch reagirt, ist ein empfindliches Reagens für die Kohlensäure, und wird, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, augenblicklich von der darin enthaltenen Kohlens. getrübt, und ein Hydrocarbonat von Bleioxyd fällt zu Boden, in Gestalt weißer, schuppiger Krystalle. Nothwendige Bedingung hierbei ist, daß das Wasser chemisch rein sey; der kleinste Gehalt von Salzen, Alkalien und Säuren hindert diesen Proceß. Die einzige Ausnahme machen die salpetersauren Salze, welche in größerer Quantität gegenwärtig seyn müssen, um die Bildung des Hydrats zu verhindern. Merkwürdig ist es, daß die Einwirkung des Wassers auf das Blei am besten erfolgt, wenn das Wasser ruhig auf Blei einwirken kann, und daß eine schnelle Bewegung die Wirkung aufhebt. Auf das mit Suboxyd bedeckte Blei hat selbst lufthaltiges Wasser keine Wirkung mehr; daher man metallisches Blei im Wasser vor der Einwirkung des Sauerstoffs des Wassers und der Kohlensäure schützt, wenn man es in feuchter Luft an der Oberfläche sich oxydiren läßt. Wenn Bleischeiben, von reiner Oberfläche, mit Wasser übergossen der Einwirkung der Luft überlassen werden, so wird das Blei sehr schnell mit dem Bleihydrocarbonat bedeckt, welches zuweilen die Form einer schönen, seidenglänzenden Vegetation annimmt. Man hat dieses Hydrocarbonat mit gewöhnlichem kohlensaurem Bleioxyd verwechselt, allein es fehlt demselben die deckende Eigenschaft des gewöhnlichen Bleiweißes gänzlich.

Wenn das Bleioxyd so stark erhitzt wird, daß es sich dem Schmelzpunkt nähert, so gibt es nach dem Erkalten eine gelblichweiße oder röthliche, glänzende, aus biegsamen Blättchen oder Schuppen bestehende Masse, welche Bleiglätte genannt wird. Sie wird im Großen bei dem Abtreiben des silberhaltigen Bleierzes, oder bei der Reinigung des Silbers (s. 1. B. S. 397) als Nebenprodukt gewonnen. Die Farbe der Bleiglätte ist mehr oder weniger weißlich oder röthlich. Erstere nennt man Silberglätte, letztere Goldglätte. Je stärker die Hitze ist, um so weiser fällt die Farbe der Glätte aus. Bei weniger starker Hitze ist die entstandene Glätte zerreiblicher, und von glänzender rother Farbe. Da die beim Silber befindlichen fremden Metalle bei dem Abtreiben des Silbers zugleich mit dem zugesetzten Blei sich oxydiren, so ist die Bleiglätte daher auch mit Kupfer, Eisen, Silber und Kieselerde verunreinigt. Eine reine Glätte bereitet man an verschiedenen Orten aus reinem Blei selbst, indem man auf das auf dem Heerde des Ofens fast bis zum Schmelzen erhitzte Blei, vermittelst Blasebälge, einen starken Luftstrom strömen läßt, so daß die Luft ununterbrochen über die Oberfläche des Bleis hinstreicht, welches, sich oxydirend, in halbflüssigen Zustand geräth und beim Erkalten zur Glätte gesteht. Oder man erhitzt das gelbe Bleioxyd bis zum anfangenden Schmelzen, bringt die ganze zusammengebackene Masse in großen Klumpen auf einen eignen Heerd ausserhalb des Ofens, wo sie beim langsamen Erkalten in mehr oder weniger feine, glimmerartige Schuppen sich blättert und so eine reine Glätte darstellt. Je länger das gelbe Bleioxyd dem

Digitized by Google

Luftzuge ausgesetzt bleibt, ehe es zum Schmelzen kommt, desto röther wird die Glätte, weil sich da schon viel rothes Bleioxyd erzeugt hat; je eher dagegen nach der Oxydation das Schmelzen eintritt, desto blasser oder gelber fällt die Glätte aus. Die Glätte ist übrigens um so schöner, je reiner von andern Metallen, vorzüglich von Kupfer und Eisen, das dazu verwendete Blei ist und je weniger sie Gelegenheit findet, während des Schmelzens sich mit Erden und andern fremdartigen Stoffen zu verunreinigen.

Die aus England kommende Bleiglätte stellt sich dar in dünnen glänzenden, ziemlich ganzen und gleichförmigen Blättchen von mehr oder minder dunkel goldgelber Farbe, zuweilen jedoch auch als rundliche, grünlichgelbe oder bläuliche Punkte. Sie ist frei von Kupfer, aber immer mehr oder minder mit Eisen verunreinigt. — Die gewöhnliche deutsche Glätte besitzt ein mattes Ansehen, als wenn sie mit Staub bedeckt wäre, bildet keine dünnen Schüppchen und ist immer mit grünlichgelben, körnigen Punkten übersät. Manchmal findet man sie im pulverigen Zustande mit einer erdartigen Farbe, wo sie dann mit Sand, dessen Menge bis 12 PC. gehen kann, vermengt ist. Sie enthält Eisen und Kupfer in veränderlichen Verhältnissen, und zwar die von glanzlosem Ansehen im Allgemeinen mehr Kupfer als andere. Als eine reine Glätte empfiehlt Buchner (Rep. XLIV. 303) die aus der Fabrik von Schachtrapp zu Osterode kommende. Diese Glätte stellt ein ganz zartes, sowohl in Essigsäure, als in Öl unter Zusatz von Wasser völlig lösliches Pulver dar. — Die französische Glätte ist im Allgemeinen wenig von der deutschen verschieden; doch bildet sie in der Regel kleinere und glänzendere Blättchen, und scheint weniger Kupfer zu enthalten als die deutsche.

Die Bleiglätte steht auf derselben Oxydationsstufe, als das gelbe Bleioxyd, hat aber schon eine anfangende Verglasung erlitten und enthält auch bald mehr, bald weniger rothes Bleioxyd beigemengt. Wenn die Glätte alt wird, so verliert sie etwas an Glanz, aus der Luft Kohlensäure und Wasser anziehend, und sich mit einer Rinde von Hydrocarbonat bedeckend. Mit den Säuren bildet sie die gewöhnlichen Bleisalze, mit den fetten Ölen und Fetten aber die aus fettsauren Bleioxyden bestehenden Bleipflaster (s. 1. B. S. 625.) Reine Bleiglätte löst sich in Salpetersäure auf und in dieser Auflösung darf überschüssig zugesetztes Ammoniak nach Fällung des Bleioxyds keine blaue Farbe annehmen. Da das Blei mit der Schwefelsäure ein fast unauflösliches Salz bildet, so darf auch die mit Glaubersalz gefällte salpetersaure Auflösung, nachdem sie von dem entstandenen Bleivitriol abgegossen worden, auf den Zusatz von Ammoniak kein Eisenoxyd fallen lassen, oder eine blaue Farbe annehmen. Von Kupferoxyd kann die Bleiglätte nach Bischoff (Jahrb. d. Ch. u. Ph. 10. S. 65) schnell und vollständig gereinigt werden, wenn man sie in einem verschlossenen Gefäß einige Zeit lang mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak digerirt. Durch Destillation läßt sich das Ammoniak aus der abgegossenen Flüssigkeit wieder erhalten. Wird das Bleioxyd in einer Säure, z. B. Essigsäure, aufgelöst, so kann das Kupfer vollkommen durch Blei niedergeschla-

Digitized by Google

gen werden, wenn die Lösung überschüssige Säure enthält, nicht aber, wenn das Salz neutral ist.

Dem Bleioxyd kann durch Anwendung des Chlornatrums ein halbes Atom Sauerstoff zugefügt werden, wo ein Bleisesquioxyd entsteht. Dasselbe wird rein erhalten, wenn man eine Lösung von Bleizucker so lange mit Kalilauge versetzt, bis sie deutlich alkalisch reagirt, den Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit befreit und ihn bis zu seiner vollkommenen Aufnahme mit Kalilösung schüttelt. Diese Bleioxydlösung wird mit Chlornatrum oder Chlorkali ohne Erwärmung vermischt, wo sich alsbald ein gelber Niederschlag bildet, der sich schnell zu Boden setzt und nach dem Auswaschen und Trocknen eine etwas mehr ins Rothe gehende Farbe annimmt. Das Chloralkali muß aber mit ätzendem Alkali bereitet werden, um eine Verunreinigung mit Kalkerde zu vermeiden. Dieses Oxyd stellt ein zartes, nicht krystallinisches Pulver dar, dessen Farbe röthlichgelb ist und mit der Bleiglätte Ähnlichkeit hat, ohne den Glanz derselben zu zeigen. Es hält beim Trocknen die Feuchtigkeit sehr stark zurück und verliert sie erst vollständig bei einer Temperatur, die nicht weit von seinem Zersetzungspunkt entfernt liegt. Es verhält sich nicht als Salzbasis; Kleesäure sowohl, als Ameisensäure reduziren es unter Erhitzung und sehr heftiger Gasentwicklung zu Oxyd; Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure scheiden meist schon ohne Erwärmung unter Bildung von Bleisalzen braunes Superoxyd aus.

Ein anderes Oxyd (Bioxyd) des Bleis erzeugt sich, wenn man zu einer kochenden Lösung von Bleizucker so lange Chlornatrium hinzufügt, als ein Niederschlag entsteht. Dieser Präcipitat enthält außer dem Bioxyd noch eine geringe Menge Chlorblei und muß zu dessen Entfernung, nachdem die überstehende Flüssigkeit abgegossen worden, mit etwas Salpetersäure gekocht werden. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser.

Wenn das gelbe Bleioxyd oder auch die Bleiasche mit Wasser befeuchtet und dann beim freien Zutritt der Luft in eigenen Öfen 48 Stunden lang calcinirt wird, so zieht es noch 1½mal so viel Sauerstoff, als es bereits als Oxyd enthält, aus der atmosphärischen Luft (auch wohl aus dem Wasser) an und geht in rothes Bleioxyd, Mennige (Minium) genannt, über. Die Bereitung der Mennige geschieht fabrikmäßig im Großen, und sobald das gelbe Bleioxyd bis zum vollständigen Rothglühen erhitzt ist, werden die Züge des Ofens zugestopft, das Brennmaterial aus dem Ofen entfernt und das Bleioxyd mit dem Ofen erkalten gelassen, wo beim Abkühlen eine Temperatur eintritt, bei welcher sich das Oxyd mit Sauerstoff zur Mennige verbindet. Je langsamer das Abkühlen erfolgt, desto schöner fällt die Mennige aus. Man erkennt, daß die Masse gehörig oxydirt sei, wenn eine aus dem Ofen herausgenommene Probe heiß eine dunkel ockerrothe Farbe, nach dem Erkalten aber eine schön rothe Farbe hat. Nachdem die Mennige aus dem Ofen genommen worden und in einem hölzernen Zuber völlig erkaltet ist, wird sie, da mehrere Theile derselben zusammengebacken sind, in eigenen verschlossenen Kasten durch ein Drathsieb gesiebt, hierauf mit Wasser befeuchtet und auf einer Mühle

Digitized by Google

ganz fein gemahlen. Man sondert nun durch Schlämmen das noch bei der Mennige befindliche gelbe Oxyd ab und erhitzt dann letzteres nochmals im Ofen, bis es ebenfalls ganz in Mennige verwandelt ist.

Die Mennige erscheint als ein schweres hochrothes Pulver, das gewöhnlich wegen eines Rückhalts von gelbem Oxyd sich etwas ins Gelbe zieht; mit dem Finger auf Papier gestrichen, ist sie beinahe gelb. Sie ist geschmack- und geruchlos und in Wasser unauflöslich. Ihr spec. Gew. ist 8,94; in der Wärme wird sie vorübergehend anfangs schöner roth, dann violett; am Lichte färbt sie sich braun. Durch stärkeres Erhitzen verliert sie einen Antheil Sauerstoff und kehrt zu gelbem Oxyd zurück. Auch durch viele oxydirbare Körper wird ihr bei verschiedenen Temperaturen Sauerstoff entzogen, wie z. B. durch schweflige und salpetrige Säure, welche sich in Berührung mit ihr in vollkommene Säuren verwandeln und dann mit dem gelben Bleioxyd in Verbindung treten. Auf der Kohle vor dem Löthrohr verwandelt sie sich vollständig in ein Bleikorn. Beim Behandeln der Mennige mit Salzsäure nimmt ihr Sauerstoff den Wasserstoff der Salzsäure auf und bildet Wasser; der dem überschüssigen Sauerstoff entsprechende Antheil Chlor wird frei und entweicht, wogegen der dem im Bleioxyd enthaltenen Sauerstoff entsprechende Antheil Chlor sich mit dem reduzirten Blei zu Chlorblei verbindet. Die Mennige ist nicht fähig, mit den Säuren Salze zu bilden. In concentrirter Essigsäure ist sie zwar vollkommen auflöslich, damit eine farblose Flüssigkeit bildend, die aber beim Erwärmen und auch beim Verdünnen mit Wasser zersetzt wird in braunes Bleihyperoxyd, welches zu Boden fällt, und in essigsaures Bleioxyd, welches aufgelöst bleibt. Auch Salpetersäure und andere Säuren verwandeln sie augenblicklich in Bleioxyd, welches sich in der Säure auflöst, und in unlösliches Bleisuperoxyd. Sie kann aber durch Zusatz von Zucker, Gummi ꝛc. vollkommen in Säuren auflöslich werden, da diese Substanzen ihr so viel Sauerstoff entziehen, daß sie zu gelbem Oxyd zurückkehrt.

Die Mennige enthält außer dem nicht in Mennige verwandelten Rückhalte an gelbem Bleioxyd, welches durch Digestion mit verdünnter Essigsäure ausgezogen werden kann, alle die Beimengungen, die sich in dem Bleioxyde finden, gewöhnlich einen merklichen Kupfergehalt, der sich in der durch Zucker bewirkten Auflösung in Salpetersäure durch Kupferammoniak nachweisen läßt. Man gibt auch an, daß die Mennige mit rothem Bolus und Ziegelsteinmehl verfälscht vorkomme. Diese Zusätze werden durch Behandlung der Mennige mit dem Löthrohr auf einer Kohle leicht entdeckt; durch den Kohlenstoff wird nehmlich der Sauerstoff entzogen, und das reduzirte Metall bildet ein Bleikorn, das Ziegelmehl bleibt aber als solches zurück. Rothes Eisenoxyd, welches auch der Mennige beigemengt werden soll, gibt sich zu erkennen, wenn die mit Zusatz von etwas Zucker gemachte Auflösung der Mennige in Salpetersäure, nachdem das Blei durch Schwefelsäure ausgefällt worden, auf Zusatz von Ammoniak braunrothes Eisenoxyd fallen läßt. — Man wendet die Mennige als rothe Farbe an; ferner dient sie als Grund bei Vergoldungen, und Versilberungen auf Glas und wird in der Pharmacie zu Salben, Pflastern u. a. m. benutzt.

Digitized by Google

Ein Hyperoxyd (Superoxyd) des Bleis, welches Scheele zuerst darstellte, wird, wie schon vorhin erwähnt wurde, bei Einwirkung der Salpetersäure und anderer Säuren (mit Ausnahme der Salzsäure) auf Mennige erhalten. Wenn man daher Mennige mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, so wird die Mennige auf die Art zerlegt, daß ein Theil zu Oxyd reduzirt wird, und der Sauerstoff, welcher sich dabei abscheiden sollte, sich mit dem andern Theil der Mennige zu braunem Hyperoxyd verbindet, das ungelöst bleibt, während das Oxyd sich mit der Säure zu salpetersaurem Bleioxyd auflöst. Das Hyperoxyd ist mit kochendem Wasser auszuwaschen und bei gelinder Hitze zu trocknen. Das gelbe Bleioxyd verwandelt sich, mit chlorsaurem Kali zusammengeschmolzen, ebenfalls leicht in das Hyperoxyd. Das Bleihyperoxyd ist ein dunkelbraunes oder flohfarbenes, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, das durch Sonnenlicht in Sauerstoffgas und Mennige und durch Glühhitze in Sauerstoffgas und verglastes Bleioxyd verwandelt wird. Leicht oxydirbare Stoffe, wie Phosphor, Schwefel, schweflige Säure u. s. w., entziehen ihm, oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Reiben oder bei Berührung mit Vitriolöl aber unter Explosion und Feuererscheinung einen Theil Sauerstoff. In Säuren ist es unauflöslich; es enthält doppelt so viel Sauerstoff, als das gelbe Oxyd.

Sowohl das gelbe Bleioxyd, als auch die Mennige und das Hyperoxyd verwandeln sich im Schmelzfeuer, letztere beiden Oxyde unter Entbindung von Sauerstoffgas, in ein durchsichtiges, honiggelbes und äußerst leichtflüssiges Glas, das Bleiglas genannt wird. Wegen seiner großen Dünnflüssigkeit und seiner auflösenden Kräfte auf alle Erden durchdringt es die irdenen Schmelzgefäße, so daß reines Bleiglas eine chemische Seltenheit ist. Man bereitet es daher auf die Weise, daß man 3 Theile gelbes Bleioxyd oder Mennige mit 1 Theile weißem reinen Sand in einem wohl bedeckten Tiegel bei nach und nach verstärktem Feuer zusammenschmilzt und, wenn Alles in einen dünnen Fluß gekommen ist, das durchsichtige, gelbe, kieselerdehaltige Glas auf ein erwärmtes Blech ausgießt. An der Luft bleibt dieses Glas trocken, verliert aber mit der Zeit seinen Glanz und wird unscheinbar.

Das Bleioxyd macht wegen seiner so leichten Verglasbarkeit und wegen der Auflösungskraft, die es bei der Verglasung auf Erden und Metalloxyde äußert, einen Bestandtheil einiger Glasarten, des Flintglases ꝛc., vorzüglich aber die Grundlage der Glasuren des leichten Töpfergeschirres aus. Die gewöhnlichen irdenen Gefäße, welche zur Bereitung der Speisen dienen, würden sehr bald von den darin behandelten Fetten und andern flüssigen Theilen der Speisen durchdrungen und wegen der dadurch entstehenden Verunreinigung der Speisen sehr bald zum fernern Gebrauch untauglich werden, wenn man sie nicht mit einem leichtflüssigen Schmelzglase überzöge, welches das Eindringen der Flüssigkeiten verhinderte. Da das Bleioxyd in den Säuren und Fetten leicht auflöslich ist und auf die thierische Ökonomie wie ein Gift wirkt, so hat man seit langer Zeit Bedenklichkeiten gegen die Anwendung des Bleis zur Glasur gehegt. Ebell (über die Bleiglasur unserer

Digitized by Google

Töpferwaare 1794) hat vorzüglich das Publikum darauf aufmerksam gemacht, aber diesen Gegenstand von einer zu schwarzen Seite angesehen. Die Versuche von Westrumb (Versuche über die Bleiglasur ꝛc. im Hannöverischen Magazin 1794 St. 74) und Anderer haben gezeigt, daß, wenn auch die Glasur des leichten Töpfergeschirrs in reinen Säuren auflöslich ist, doch ohne Nachtheil für unsre Speisen solche in diesen Gefäßen gekocht werden können, weil nur wenige derselben einen höchst unbedeutenden Antheil des Bleiglases auflösen. Man hat nur darauf zu sehen, daß die Bleiglasur von guter Beschaffenheit und nicht zu dick aufgetragen sey, auch so lange gebrannt werde, bis das Bleiglas keine auflösende Kraft mehr auf die Masse zeige. Dann findet eine innige Verbindung der Glasur und der Masse statt, und das Bleiglas der Glasur hat eine Härte angenommen, wodurch es sowohl mechanischen, als auch chemischen Einwirkungen länger widersteht. Auch Lampadius hat die Bleiglasuren einer Prüfung unterworfen (s. Erdmann's Journ. XVI. S. 36) und nach zahlreichen Versuchen gefunden, daß man den Gebrauch von Kochgeschirren mit Bleiglasur für unschädlich halten kann. Destillirter Weinessig von 1,024 spec. Gew., in dergleichen Gefäßen gekocht und erkaltet, gab bei Versetzung mit verdünnter Schwefelsäure durchaus keinen Niederschlag mehr. Durch dieses Reagens vermag nach seinen Versuchen noch ein Theil Bleioxyd in 20000 Th. dest. Essig angezeigt zu werden. Allerdings finden sich in der Regel unter den mit Bleiglas glasurten Geschirren nur wenige, aus welchen die Essigsäure nicht Spuren von Bleioxyd auszieht, die aber nur durch die empfindlichsten Reagentien, wie Schwefelwasserstoff, angezeigt werden können und in Betracht ihrer Verdünnung nicht zur Verwerfung solcher Geschirre zu berechtigen scheinen.

Das Blei wird von allen Säuren angegriffen. Von den Bleisalzen sind jedoch nur das neutrale und das basische essigsaure Bleioxyd, so wie das kohlensaure Bleioxyd als Arzneimittel aufgenommen und bereits im 1. Band bei den treffenden Säuren näher beschrieben worden. Die Schwefelsäure äußert nur in der Siedhitze eine Einwirkung auf das Blei und bildet damit, unter Entbindung von schwefelsaurem Gas, schwefelsaures Bleioxyd, Bleivitriol. Schneller entsteht dieses Salz beim Zusammenbringen der Schwefelsäure mit Bleioxyd und seinen Salzen. Es findet sich auch natürlich, und zwar krystallisirt. Das künstlich dargestellte schwefelsaure Bleioxyd stellt ein weißes Pulver oder eine weiße, lose zusammenhängende Masse dar. Es kommt in starker Glühhitze in Fluß, beim Erkalten krystallinisch erstarrend, und ist für sich in der stärksten Hitze unzerstörbar. Beim Glühen mit Kohle wird es zum Theil zu Metall reduzirt, über dem sich etwas geschmolzenes Oxyd befindet. Seine Unauflöslichkeit oder Schwerauflöslichkeit in Wasser ist schon mehrmals erwähnt worden. Bischof hat gezeigt, daß es niemals vollständig bei der doppelten Zersetzung mit schwefelsauren Salzen ausgefällt wird. In mehreren dieser Salze ist es auflöslich, und 1 Theil des Bleivitriols wird von 172 Th. Salpetersäure von 1,144 sp. Gew., von 969 Th. salpetersaurer Ammoniaklösung von 1,29 spec. Gew. und von 47 Th. essig-

Digitized by Google

saurem Ammoniak von 1,036 spec. Gew. aufgelöst. Das Lösungsvermögen der Salpetersäure vermindert sich nicht durch Verdünnung, aber aus allen diesen Auflösungen wird das Blei ziemlich vollständig von überschüssig zugesetzter Schwefelsäure gefällt, welches darin seinen Grund hat, daß ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure nicht einmal metallisches Blei angreift. Durch kohlensaures Kali wird das schwefelsaure Blei zersetzt.

Die Salpetersäure ist das eigentliche Auflösungsmittel des Bleis. Auch die Bleioxyde werden von ihr leicht aufgelöst. Die Auflösung ist farblos und läßt sich mit vielem Wasser verdünnen, ohne getrübt zu werden. Sie gibt durch Abdampfen und Abkühlen das salpetersaure Bleioxyd, den Bleisalpeter, in farblosen Tetra- und Octaëdern, welche in kaltem Wasser schwer, in 8 Th. kochendem Wasser leicht und vollkommen löslich sind, einen süßlich herben Geschmack besitzen und in der Glühhitze die Säure verlieren, so daß gelbes Bleioxyd zurückbleibt. Das salpetersaure Bleioxyd wird gleich den andern auflöslichen Bleisalzen durch Schwefelsäure und Hydrothionsäure auf die bekannte Weise zerlegt. Mit Kohle gemengt und geglüht, verpufft es unter starkem Gepraſſel und Funkensprühen, so wie, wenn es mit Schwefel verrieben wird, ebenfalls ein schwaches Verpuffen erfolgt. Auch wenn es für sich bei hinreichender Menge erhitzt wird, soll es sich mit lebhaftem Knall entzünden. Die ältern Chemiker nannten es daher Knallblei. Durch Ammoniak werden aus der Bleisalpeterlösung mehrere basische Salze in Gestalt weißer Pulver gefällt, und durch Salpetersäure wird diese Lösung eben so gut, wie die des salpetersauren Baryts präcipitirt.

Die Phosphorsäure wirkt auf das Blei sehr langsam. Das phosphorsaure Bleioxyd erhält man durch doppelte Affinität, am reinsten durchs Vermischen einer Auflösung von 2 Theilen Chlorblei in einer hinreichenden Menge kochenden destillirten Wassers mit einer gleichfalls heißen Auflösung von 1 Theil krystallisirtem phosphorsaurem Natrum in destillirtem Wasser. Das gefällte weiße, phosphorsaure Blei ist mit kochendem Wasser auszusüßen und an einem schattigen Orte zu trocknen. Die von demselben abgegossene Flüssigkeit enthält Kochsalz und noch etwas Chlorblei aufgelöst. Wird letzteres dadurch ganz zersetzt, daß man das phosphorsaure Alkali etwas vorwalten läßt, so entsteht nebst dem neutralen Bleisalz auch basisch phosphorsaures Blei, welches sich ersterem beimengt. Das phosphorsaure Blei wird sowohl von Salpetersäure, als auch von Ätzkali- und Ätznatronlauge aufgelöst. Es schmilzt in hoher Temperatur und krystallisirt während dem Erkalten, wobei es im Momente des Erstarrens wieder auf einen Augenblick glühend wird. Mit Bleisalpeter bildet es leicht Doppelsalze, kann daher nicht durch Fällung einer Auflösung von Bleisalpeter mit phosphors. Alkali dargestellt werden. Mit Kohle geglüht, wird es zu Phosphor und metallischem Blei reduzirt. Es ist als Arzneimittel vorgeschlagen worden.

Das chromsaure Bleioxyd, welches als Mahlerfarbe dient, ist schon beim Artikel Chrom (1. B. S. 606) erwähnt worden.

Digitized by Google

Chlorblei, bestehend aus gleichen Atomen Blei und Chlor, entsteht beim Erhitzen des Bleis in Chlorgas, oder wenn man Bleioxyd durch Chlor zersetzt, in welchem Fall Sauerstoff entweicht. Es findet sich auch in der Natur fertig gebildet als Hornblei. Mit dem metallischen Blei erzeugt die Salzsäure nur sehr langsam unter Mitwirken der Luft Chlorblei; vermischt man aber eine concentrirte Bleioxydsalzlösung mit einer concentrirten Kochsalzauflösung, so fällt Chlorblei als ein weißes krystallinisches Pulver nieder, das sich in 135 Theilen kaltem und in 22 Theilen kochendem Wasser auflöst und beim Abkühlen der heißen Auflösung in kleinen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Chlorblei-Krystalle bilden sich vorzüglich schön beim Kochen schwefelsauren Bleis mit Salmiak. In gelinder Hitze schmilzt es und gesteht beim Erkalten zu einer dem Horn ähnlichen Materie, daher es von den ältern Chemikern den Namen Hornblei erhalten hat. In starker Hitze, beim Zutritt der Luft, verdampft es zum Theil und hinterläßt Bleioxyd-Chlorblei. Es wurde als Schminke und innerliches Arzneimittel angewendet. Mit dem Bleioxyd verbindet sich das Chlorblei in mehreren Verhältnissen. Brandes (Ann. d. Ph. X. 269) erhielt Chlorblei-Bleioxyd durch Behandlung von Chlorblei mit Bleizuckerlösung als ein weißes Pulver. Das Caßlergelb, eine schöne gelbe dauerhafte Farbe, ist ebenfalls eine Verbindung des Chlorbleis mit Bleioxyd. Um diese Farbe zu erhalten, vermengt man 2 Unzen gepulverten Salmiak mit 21 Unzen feiner Mennige und erhitzt das Gemenge in einem Schmelztiegel bis zum ruhigen Fluß, worauf es auf eine eiserne Platte ausgegossen und nach dem Erkalten fein gerieben wird. Das dem Bleichlorid sehr ähnliche Bromblei hat keine Anwendung.

Das metallische Blei wird von einer Kochsalzauflösung bei anhaltendem Sieden angegriffen. Die Salzauflösung bleibt zwar ungetrübt, allein Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelwasserstoffammonium färben sie stark schwarzbraun, und ein Niederschlag setzt sich ab. Eine Bleiplatte, welche zwar rein abgewaschen, allein mit dem gewöhnlichen Suboxyd überzogen ist, gibt, mit einer Kochsalzauflösung mehrere Tage digerirt, an letztere etwas Oxyd ab, denn Schwefelwasserstoffwasser zeigt darinnen das Blei durch eine geringe bräunliche Trübung an. Metallisches Blei, mit Kochsalzlösung besprengt und der Luft ausgesetzt, erhält bald einen weißen Überzug. Andere Neutralsalze, welche Kali oder Natrum zur Base haben, wirken auf das Kochsalz nicht. Salmiak wird aber durch Blei langsam zerlegt und Salpeter verpufft damit in der Glühhitze.

Die Verbindung des Jods mit dem Blei, welche hie und da als Arzneimittel angewendet wird, ist im 1. B. S. 863 beschrieben worden. Das Jodblei verbindet sich auch mit dem Bleioxyd zu Jodblei-Bleioxyd, welches ein hellgelbes, in Wasser unauflösliches Pulver darstellt. Das Jodblei geht übrigens mit dem Bleioxyd mehrere Verbindungen ein. Das Eisen-Cyanblei schlägt sich bei der Vermischung des aufgelösten Bleizuckers mit Blutlaugensalz als ein in Wasser unauflösliches, weißes Pulver nieder und ist ebenfalls in neuerer Zeit als Heilmittel empfohlen worden.

Digitized by Google

Die Alkalien und Erden äußern auf das metallische Blei keine Wirkung; jedoch befördern die Alkalien die Oxydation des Bleis durch die atmosphärische Luft. Das Bleioxyd löst sich aber in heißer Ätzlauge zu einer gelben, nicht krystallisirenden Flüssigkeit auf, daher auch, wenn eine Bleisalzauflösung durch Ätzalkalien zerlegt wird, das ausgeschiedene Oxyd sich bei überschüssig vorhandener Ätzlauge wieder auflöst. Mit der Kalkerde gibt das Bleioxyd eine krystallisirbare Verbindung, die entsteht, wenn man Bleioxyd mit Kalkwasser kocht, und die Auflösung in einer Retorte verdünstet. Das Bleioxyd spielt bei diesen Verbindungen mit Alkalien die Rolle einer Säure. Die bleisaure Kalkerde schmeckt ätzend, ist wenig auflöslich in Wasser, und die Auflösung schwärzt Wolle, Nägel und Haare, wirkt aber nicht auf die Farbe der Seide, der Haut, des Eigelbes. Ein Gemenge von Kalkerdehydrat und Bleioxyd mit etwas Pottasche oder sehr verdünnter Ätzlauge wird zum Schwarzfärben der Haare gebraucht. Kieselerde und Bleioxyd verbinden sich auf trocknem Wege zu einem gelben Glase, das sich auch mit dem gewöhnlichen Glase vereinigen läßt. (S. Silicium.)

Bleioxyd und Gummi gehen eine chemische Verbindung ein. Setzt man zu Bleiessig eine geringe Quantität einer Gummilösung, so entsteht ein Niederschlag, der aber durch Hinzumischen von mehr Gummilösung wieder aufgelöst wird, und durch Abdampfen dieser Auflösung wird dann das Bleioxyd-Gummi als eine trockne Masse erhalten, die leichtlöslich in Wasser, in Alkohol jedoch unlöslich ist.

Das Blei verbindet sich mit dem Kohlenstoff zu Kohlenstoffblei; es wird erhalten, wenn man Cyanblei oder ein organisch-saures Bleisalz für sich in verschlossenen Gefäßen der Glühhitze aussetzt und stellt ein schwarzes, zuweilen pyrophorisches, und beim Erhitzen an der Luft, unter Ausscheidung von Bleikügelchen, verglimmendes Pulver dar. Nach John (Berl. Jahrb. 1820. S. 320) verflüchtigt sich beim Glühen des Bleis mit Kohle Kohlenblei und dieses sublimirt in schwarzen, metallisch glänzenden Flimmern. Das weinsteinsaure Bleioxyd, welches durch Zusammenmischen einer Bleizuckerlösung mit einer Auflösung des weinsteinsauren Kali als ein weißes Pulver zu Boden fällt, zeigt bei seiner Zersetzung im hohen Grade pyrophorische Eigenschaften. Schon im 1. Bd. S. 253 ist erwähnt worden, daß, wenn man krystallisirte Weinsteinsäure mit Bleihyperoxyd zusammenreibe, das Gemenge erglühe. Dieß ist vorzüglich der Fall, wenn man ihres Krystallisationswassers beraubte Weinsteinsäure anwendet und 8 Theile derselben mit 2½ Theil Bleihyperoxyd in einer trocknen Reibschale schnell zusammenreibt, wo in Kurzem ein überaus lebhaftes und lange anhaltendes Erglühen der ganzen Masse eintritt. Nach Böttger (s. d. Beiträge zur Physik und Chemie 1838. S. 19) gibt das weinsteinsaure Bleioxyd, welches sich beim Glühen des Hyperoxyds mit Weinsteinsäure bildet, einen Pyrophor, der in jeder Beziehung alle bisher bekannten übertrifft. Bringt man Weinsteinsäure und Bleihyperoxyd in den oben angeführten Verhältnissen in eine an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre und erhitzt diese über einer Alkohollampe mit doppeltem Luftzuge, so

Digitized by Google

bläht sich der Inhalt des Glases zu einer sehr voluminösen Masse auf; glüht man diese so lange, bis aus der Öffnung der Glasröhre kein Rauch mehr entweicht, und verschließt letztere dann sorgfältig mit einem gut passenden Korke, so erhält man, gerade als ob man reines weinsteinsaures Bleioxyd angewandt hätte, einen vortrefflichen Pyrophor. Jedes Staubtheilchen erglüht, ohne daß man nöthig hat, es anzuhauchen, selbst bei einer Temperatur von mehreren Graden unter 0 augenblicklich, sobald es die atmosphärische Luft berührt. Wendet man statt der Weinsteinsäure Zucker an, und glüht 2 Gewichtstheile Bleihyperoxyd mit 1 Theil feingepulvertem Zucker, so erhält man ebenfalls einen guten Pyrophor. Daß übrigens die Kohle, wie bekannt, bei den Pyrophoren das Hauptagens ist, folglich das Blei nur eine untergeordnete Rolle spielt, sieht man daraus, daß weinsteinsaurer Kalk ebenfalls einen trefflichen Pyrophor abgiebt.

Blei und Schwefel verbinden sich leicht mit einander zu Schwefelblei, welches sich schon fertig gebildet in der Natur vorfindet und den Namen Bleiglanz führt. Künstlich erhält man es auf trocknem Wege durchs Zusammenschmelzen von Blei und Schwefel, oder auf nassem Wege durch Fällung eines Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Das natürliche Schwefelblei ist krystallisirt; das künstliche, durchs Zusammenschmelzen bereitete, stellt eine graue spröde Masse dar und das mit Schwefelwasserstoff gefällte erscheint als ein braunschwarzes Pulver. Becquerel (Ann. d. Ch. et de Ph. LIII. 105) stellte künstlich krystallisirten Bleiglanz durch eine galvanische Kette dar, indem er in eine Röhre Schwefelquecksilber brachte, eine Auflösung von Chlormagnesium darüber schüttete und einen Bleistreifen hineinstellte. Das Blei ist hier gegen das Magnesiumsalz negativ; es wird etwas Magnesium reduzirt und Blei ersetzt seine Stelle in Verbindung mit Chlor, so daß die Flüssigkeit bleihaltig wird: zuletzt aber wird auch der Zinnober zersetzt, das Blei in der Flüssigkeit nimmt seinen Schwefel auf und krystallisirt damit, während das mit dem Zinnober in Berührung stehende Ende des Bleistreifens amalgamirt wird. — Das Schwefelblei hat ein spec. G. von 7,58, schmilzt in der Hitze, verdampft etwas über dem Schmelzpunct und sublimirt sich bei abgehaltener Luft unzersetzt. Es hinterläßt vor dem Löthrohr auf der Kohle ein Bleikorn; mit Salpetersäure behandelt, geht es in schwefelsaures Bleioxyd über.

Phosphor und Blei verbinden sich zu Phosphorblei, wenn man beide zusammen in verschlossenen Gefäßen erhitzt, oder Phosphorsäure mit gefeiltem Blei zusammenschmilzt, desgleichen auch, wenn Phosphorwasserstoffgas durch ein in Wasser gelöstes Bleisalz strömt. Das Phosphorblei ist bläulichweiß, silberglänzend, weich und etwas dehnbar, an der Luft läuft es schnell an, ist schwerer schmelzbar, als Blei, und läßt in starker Hitze allen Phosphor fahren.

Das Blei läßt sich mit den meisten Metallen vereinigen. Dem Golde ertheilt es schon in geringer Menge eine bedeutende Sprödigkeit, kann aber durch Abtreiben auf der Kapelle davon wieder getrennt werden. Die Verbindung des Bleis mit dem Silber ist ein weiches, bleifarbenes Gemisch, das

Digitized by Google

sein Blei durch Abtreiben auf der Kapelle, gleich dem Golde, wieder verliert (s. 1. B. S. 391). Pattinson (Journ. f. prakt. Chemie 10. B. S. 323) hat ein neues Verfahren angegeben, Silber vom Blei zu scheiden, das sich darauf gründet, daß, wenn man eine Blei- und Silberlegirung, die völlig in Fluß gekommen ist, während dem sie langsam erkaltet, beständig umrührt, sich nach Verlauf einer gewissen Zeit in der flüssigen Masse eine fortwährend zunehmende Menge unvollkommener Krystalle absetzt, die man mit einem Schaumlöffel abnehmen kann, gerade wie die, welche unter den nehmlichen Umständen eine Flüssigkeit absetzen würde, die mit einem Salze gesättigt ist, welches in der Wärme auflöslicher ist, als in der Kälte. Wenn man das auf diese Weise im krystallinischen Zustande weggenommene Metall der Analyse unterwirft, so wie das, welches die Masse ausmacht, die man mit der Mutterlauge vergleichen könnte, so findet sich, daß das erstere viel ärmer und das 2te viel reicher ist, als die ursprüngliche Legirung. Wenn man demnach dieser Art von Scheidung durch die Krystallisation eine gegebene Legirung, so wie die davon herkommenden Produkte unterwirft, so erhält man 2 Reihen, eine von Legirungen, die immer reicher und reicher werden, die andere von Legirungen, die immer ärmer und ärmer werden. In den englischen Hütten begnügt man sich, das arme Blei auf den Gehalt des Glättebleis zu bringen, und man reichert das Blei nicht mehr an, als bis auf den 10fachen Silbergehalt der ursprünglichen Legirung. Diese reiche Legirung wird nachher dem Abtreiben unterworfen. — Eine Legirung von 100 Th. Blei und 25—40 Antimon mit etwas Eisen oder Zink ist als Schriftgießermetall zur Bereitung der Buchdruckerlettern bekannt. Das Neapolitanergelb besteht aus antimonsaurem Bleioxyd. Diese schöne Farbe wird auf die Weise verfertigt, daß man 1 Theil fein geriebenen Brechweinstein mit 2 Th. Bleisalpeter genau vermengt, dem Gemenge noch 4 Th. trocknes gepulvertes Kochsalz zusetzt und dasselbe 2 Stunden hindurch in einem hessischen Schmelztiegel calcinirt, wobei die Hitze stark genug seyn muß, um es zum Schmelzen zu bringen. Nach dem Erkalten findet sich das Neapelgelb unter der Salzrinde, welche letztere man durch wiederholtes Auswaschen trennt, wo ersteres als ein feines Pulver zurückbleibt. Der Brechweinstein erleidet bei dieser Operation durch den Bleisalpeter eine Zersetzung, wobei der Sauerstoff der Säure zur Oxydirung der Elemente der Weinsteinsäure dient, und das Antimonoxyd geht in Antimonsäure über, welche sich mit dem Bleioxyd verbindet. Der Salzzusatz dient dazu, die Wirkung der gegenseitigen Zersetzung zu mäßigen, welche ohne diesen Zusatz die Reduktion eines Theils dieser Metalle zur Folge haben würde. Andere Darstellungsmethoden des Neapelgelbs sind im 10. B. d. Journ. f. prakt. Chemie 3. H. S. 196 beschrieben. — Blei und Wismuth vereinigen sich leicht in jedem Verhältniß und unter Verdichtung. Der leichtflüssigen Metallgemische aus Blei, Zinn und Wismuth ist bereits im 1. B. S. 453 Erwähnung geschehen. — Mit dem Kupfer verbindet sich das Blei in starker Rothglühhitze, mit dem Quecksilber aber durchs Zusammenreiben in allen Verhältnissen. Verbindet man dieses Amalgam mit dem des Wismuths, so wird es ausnehmend flüssig.

Digitized by Google

Das metallische Blei wird außer andern Anwendungen auch zur Verfertigung von Schrot oder Hagel benutzt, welche Operation als eine Art Granulirung dieses Metalls zu betrachten ist. Dem zu schmelzenden Blei wird etwas Arsenik oder Operment zugesetzt, welcher Beisatz das Blei geneigter macht, sich schneller zu sphärischen Tropfen zu bilden, als es bei ganz reinem Blei der Fall ist. Das schmelzende Blei wird in einen Zylinder gegossen, dessen Umfang durchgängig mit Löchern versehen ist. Das Blei, durch diese Löcher fließend, zertheilt sich in Tropfen, welche, in Wasser fallend, darin fest werden. Je größer die Höhe ist, von welcher die Tropfen herabfallen, ehe sie das Wasser erreichen, um desto runder und glatter werden sie. Diejenigen Schrotkörner, welche nicht sphärisch sind, werden abgesondert und noch einmal umgeschmolzen.

Das Blei enthält öfters Kupfer, Eisen und Silber beigemischt. Diese Beimischungen werden erkannt, wenn man das Blei in Salpetersäure auflöst, die Auflösung mit Natrum neutralisirt, das Bleioxyd durch Glaubersalz präcipitirt und die von dem Präcipitat durch Filtriren getrennte Flüssigkeit mit Kochsalz auf Silber und mit Blutlauge auf Kupfer und Eisen prüft.

Pulpa. Fruchtmark oder Muß.

Das Mark ist ein eingedickter Fruchtsaft, der von den beigemischten zarten, weichen Fasern der Früchte eine aufgequollene markige Beschaffenheit erhalten hat. Die Bereitung eines solchen Marks geschieht im Allgemeinen auf die Weise, daß man die markreichen Früchte ganz oder gequetscht mit Wasser so lange kochen läßt, bis sie weich werden, selbige nachher durch ein Haarsieb oder einen fein durchlöcherten, weißblechernen Durchschlag durchreibt, mit dem Rückstand noch einigemal auf gleiche Art verfährt, bis alles Mark abgesondert ist, und hierauf letzteres unter beständigem Umrühren zur Dicke eines steifen Honigs abdampft. Zur bessern Haltbarkeit des Marks pflegt man demselben so viel Zucker zuzusetzen, als das Gewicht der Frucht betragen hat.

Die Pulpa Tamarindorum darf, da die Tamarinden sehr viel Säure enthalten, nicht in kupfernen Geschirren, sondern nur in Gefäßen von Porcellan oder auch in gut glasirten irdenen Schalen bereitet werden. Selbst zinnerne oder verzinnte Kessel werden beim Eindampfen des Tamarindenmarks angegriffen. Gewöhnlich begeht man bei der Bereitung dieser Pulpa den Fehler, zu viel Wasser zum Auskochen der Früchte zu verwenden, wo dann dieselben nicht so leicht weich kochen, als bei wenigem Wasser, auch das Durchtreiben durch ein Sieb erschwert wird; es ist daher nach Westrumb zweckmäßiger, die Tamarinden nur mit eben so vielem, oder anderthalb mal so vielem Wasser, als sie selbst am Gewicht betragen, zum Feuer zu bringen und sie damit aufwallen zu lassen. Nach dem Durchreiben dieses ersten Absuds kann diese Arbeit noch ein- bis zweimal mit der Hälfte des zuerst verbrauchten Wassers wiederholt werden. Das Verdampfen muß unter

Digitized by Google

fortwährendem Umrühren nur bei gelinder Wärme geschehen, weil sonst sich etwas an dem Boden ansetzen, und das Präparat leicht brenzlich werden kann. Da bei dem Auskochen der Tamarinden die in demselben befindlichen Körner der Pulpa einen zusammenziehenden Geschmack mittheilen können, so empfiehlt Rüde (d. pharmac. Erfahrungen 2. Ausgabe. 1816. S. 111) die Ausfühlung des Mark-Bestandtheils dieser Schotenfrucht durch kaltes Wasser. Man übergieße in dieser Hinsicht Abends vorher die zur Bereitung der Pulpa bestimmte Quantität Tamarinden mit genugsamer Menge kalten Wassers und lasse sie so die Nacht hindurch zum Durchweichen stehen. Am folgenden Morgen zerknete man mit den Händen die Frucht, löse so die Mark-Masse derselben von den Körnern und dem Fasergewebe und vertheile die Theile derselben im Wasser. Hierauf erfolgt, wie gewöhnlich, das Durchtreiben, wobei abermals, da alles kalt ist, die unmittelbare Hülfe der Hände die Arbeit ungemein fördert. Durch nochmaliges Wiederholen dieser Arbeit wird alles Mark aus den Tamarinden erhalten.

Ehe die Tamarinden verschickt werden, sollen sie noch vorher in einem kupfernen Kessel mit kaltem Wasser, auch wohl mit Essig, so lange durchgearbeitet werden, bis sie eine Art von Brei bilden, der dann erst in Tonnen eingeschlagen wird. Man findet daher die Tamarinden zuweilen mit Kupfer verunreinigt, welches dann auch in die daraus verfertigte Pulpa übergeht. Man entdeckt den Kupfergehalt, wenn die Tamarinden mit heißem Wasser angerührt werden, ein blankpolirtes Eisen hineingelegt und damit öfter gerührt wird; es darf sich nicht mit einer Kupferhaut überziehen. (Blos ein Messer in die Tamarinden zu stellen und eine Zeit darin zu lassen, ist unzureichend.) Oder man verbrennt etwas Tamarinden und behandelt einen Theil der Asche mit Salpetersäure, den andern Theil mit Salmiakgeist; ersterer gibt mit Blutlaugensalz einen rothbraunen Niederschlag, und letzterer nimmt eine blaue Farbe an.

Pulpa prunorum ist, aus frischen Zwetschgen bereitet, angenehmer von Geschmack, als die aus getrockneten dargestellte, welche letzterer fast immer einen mehr oder weniger brandigen, unangenehm säuerlichen Geschmack und Geruch besitzt. Nach Widnmann (B. Rep. N. R. 4. B. S. 237) ist folgende, von den Zuckerbäckern befolgte Methode zu empfehlen: Man taucht die Zwetschgen in kleinen Mengen in heißes Wasser und läßt sie darin, bis sich die Haut ablöst. Das Wasser darf nicht kochend seyn, denn sonst springen die Pflaumen, aber warm genug, daß dieses Ablösen nach 1—2 Minuten geschieht. Darauf zieht man die Zwetschgen wieder heraus, schält sie und nimmt die Kerne heraus, während eine 2te Portion in Wasser liegt u. s. f. Ist die ganze Menge so behandelt, so bringt man sie nebst 1 Pfund Zucker auf je 5 Pfund in einen kupfernen Kessel und dampft sie unter ununterbrochenem starkem Umrühren bei lebhaftem Feuer zur steifen Pulpenconsistenz ab; bringt sie dann noch warm in steinerne Töpfe, in welchen man sie aufbewahrt, eine Verunreinigung mit Kupfer findet nicht statt, wenn der Kessel rein gescheuert war.

Digitized by Google

Die Pulpa Cassiae, welche noch zu Zeiten verlangt wird, ist aus dem aus den Hülsen der Rohrcassia herausgenommen Mark auf ähnliche Weise, wie die Pulp. tamarind. darzustellen. Da sie dem Verderben leicht ausgesetzt ist, so darf sie nicht auf längere Zeit vorräthig seyn.

Reagentia. Reagentien, gegenwirkende Mittel.

Man versteht unter Reagentien diejenigen Stoffe, welche durch eine leicht in die Sinne fallende Erscheinung, die sie in andern Stoffen bewirken oder von ihnen erleiden, wie z. B. Fällung, Hervorbringung, Änderung oder Tilgung einer Farbe, Entzündung, Gasentwicklung ꝛc. die Gegenwart dieser andern Stoffe anzeigen. Diese Veränderungen erfolgen nicht immer sogleich; zuweilen zeigen sie sich, besonders bei sehr kleinen Mengen, oft erst nach einigen Minuten oder Stunden, welche Zeit daher abzuwarten ist. Ein wesentliches Erforderniß ist ferner, daß die Reagentien vollkommen rein seyn müssen, weil sonst leicht unrichtige Schlüsse gefolgert werden können. Die Reagenzien zeigen übrigens eine verschiedene Empfindlichkeit, d. h. ihre Fähigkeit, durch die Wechselwirkung mit den Substanzen, welche durch sie angezeigt werden, bei gleicher Menge dieser verschiedenen Substanzen mehr oder weniger auffallende Veränderungen zu veranlassen, ist verschieden. Zunächst bezieht man diese Empfindlichkeit auf die relative Menge der Substanz, welche durch das Reagens angezeigt wird, d. h. auf den Grad der Verdünnung der Auflösung, in welcher sich die zu entdeckende Substanz befindet, und von mehreren Reagenzien für eine und dieselbe Substanz ist also dasjenige Reagens das empfindlichste, welches dieselbe noch in der am meisten verdünnten Auflösung anzeigt. So ist z. B. von den drei ältern Reagentien für den weißen Arsenik, Kalkwasser, Schwefelwasserstoffwasser und Kupferammoniak, das erste das am wenigsten empfindliche, der Schwefelwasserstoff dagegen das empfindlichste, da er noch bei einer 25600fachen Verdünnung der Auflösung in kurzer Zeit einen gelblichen Schiller erzeugt. Man theilt die Reagentien ein: 1.) in Reagentien auf nassem Wege, und 2.) in Reagentien auf trocknem Wege.

Die Reagentien auf nassem Wege sind im Allgemeinen in ihren gesättigten Auflösungen anzuwenden; denn je verdünnter die Auflösung derselben ist, desto geringer ihre Empfindlichkeit. Die wichtigern dieser Reagentien sind folgende:

Acidum aceticum, Essigsäure (s. 1. B. S. 8). Sie dient 1.) zur Entdeckung des freien Ammoniaks, wenn um einen mit einem Tropfen Essigsäure befeuchteten und über eine Flüssigkeit gehaltenen Glasstab sichtbare Nebel sich erheben; 2.) bedient man sich derselben zur Neutralisation freier und kohlensaurer Alkalien und Erden, z. B. bei Untersuchung der Mineralwasser, damit die Wirkung der nachher zugesetzten Reagentien, wie des essigsauren Silbers, des essigsauren Baryts, um Salzsäure und Vitriolsäure abzuscheiden, sicherer werde; 3.) wendet man sie zur Auflösung der leichter

Digitized by Google

auflöslichen Niederschläge an, welche manche Bestandtheile der organischen Körper, z. B. der Extractivstoff, die Äpfelsäure, der Farbstoff mit dem Bleioxyd erzeugen, um sie zugleich von dem zufällig mitgefällten schwefelsauren und phosphorsauren Bleioxyd zu trennen, welche in verdünnter Essigsäure unauflöslich sind; 4.) dient sie zur Auflösung einiger organischen Bestandtheile, vorzüglich der Alkaloide, des Klebers und Leims.

Acidum hydrothionicum, Hydrothionsäure. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Säure als Reagens sind oben 1. B. S. 124 beschrieben worden. Sie wird auch bei der Analyse organischer Körper gebraucht, nachdem man gewisse Säuren und Farbstoffe in Verbindung mit Bleioxyd oder Zinnoxydul gefällt hat, um nehmlich das Metall in unauflösliches Schwefelmetall zu verwandeln und die organische Substanz dadurch wieder in den unauflöslichen Rückstand zurückzuführen.

Acidum muriaticum, Salzsäure (s. 1. B. S. 136). Die mit Wasser verdünnte Salzsäure dient zur Fällung mehrerer Metalloxyde, vorzüglich für Silber- und Queckſilberoxyd, die aus ihren sauren Auflösungen als unauflösliches Silberchlorid und Queckſilberchlorür gefällt werden. Wenn die Nitrate dieser Metalle auch mit 200,000 Theilen Wasser verdünnt sind, so entsteht auf Zusatz von Salzsäure noch immer eine, wenn auch nicht sogleich sichtbare, weißliche Trübung. Das Chlorsilber gibt sich noch besonders dadurch zu erkennen, daß es an der Luft die ursprünglich weiße Farbe in eine graulichschwarze umändert. Die auflöslichen Bleisalze, wenn sie nicht zu sehr mit Wasser verdünnt sind, geben zwar mit Salzsäure auch einen weißen Niederschlag, welcher aber in 30 bis 40 Theilen kochenden Wassers auflöslich ist. Man bedient sich ferner der Salzsäure eben so und auf dieselbe Weise, wie der Essigsäure, zur Entdeckung des Ammoniaks, indem man dasselbe mittelst Ätzkali oder Ätzkalk in Freiheit setzt. Man muß sich aber überzeugen, daß der mit Salzsäure befeuchtete Glasstab nicht auch für sich an der Luft weiße Nebel erzeugt, was nehmlich erfolgt, wenn die Luft zufällig Ammoniak enthält, oder wenn die Säure sehr concentrirt ist, so daß das aus ihr entweichende salzsaure Gas mit der Feuchtigkeit der Luft dunstförmige Säure bildet. Die Salzsäure entdeckt auch das Braunsteinhyperoxyd durch die Chlordämpfe, welche sich entwickeln, wenn sie mit diesem in Berührung kommt. Endlich wird diese Säure häufig als Auflösungsmittel benutzt, vorzüglich löst sie die Metalloxyde sehr leicht auf.

Acidum nitricum. Salpetersäure (s. 1. B. S. 141). Diese Säure, welche mit allen Salzbasen auflösliche Salze bildet, ist das allgemeinste Oxydations- und Auflösungsmittel für die meisten Metalle, mit Ausnahme von Gold, Platin und Iridium. Sie löst ferner viele in Wasser unauflösliche oder schwerlösliche Salze auf, wie z. B. die Verbindungen der Phosphorsäure, Flußsäure, Oxalsäure, Weinsteinsäure, mit den alkalischen Erden, Blei, Queckſilber, Silber u. a. m., und ist deshalb geschickt, diese Verbindungen von solchen Substanzen zu trennen, die in ihr unauflöslich sind, wie Kieselerde, Schwerspath, Chlorsilber und Jodsilber. Das schwefelsaure

Digitized by Google

Blei ist aber in einem großen Übermaß von selbst verdünnter Salpetersäure auflöslich. Die rauchende Salpetersäure entdeckt den Schwefelwasserstoff sowohl im gasförmigen Zustande, als in Wasser aufgelöst, durch Ausscheidung von Schwefel, so wie durch Zerstörung des Geruchs nach faulen Eiern.

Das nach dem oben im 1. B. S. 526 angegebenen Verhältniß aus Salz- und Salpetersäure bereitete Königswasser (Acidum nitrico-muriaticum) wird zur Auflösung des Goldes, Platins, Palladiums und Rhodiums, desgleichen zur Scheidung des Goldes vom Silber angewendet, im letzteren Fall aber nur bei solchen Legirungen, wo das Gold im Übergewicht vorhanden ist; das Silber bleibt hier als Chlorsilber zurück. Zur Oxydation und Auflösung der Schwefelmetalle, z. B. des Schwefelarsens, Schwefelantimons u. s. w., um auf nassem Wege auch den Schwefel vollständig in Schwefelsäure zu verwandeln, ist das Königswasser der Salpetersäure vorzuziehen.

Acidum oxalicum. Sauerkleesäure (s. 1. B. S. 176). In Wasser aufgelöst, gibt die Sauerkleesäure das empfindlichste Reagens für die Kalkerde ab, indem sie alle in Wasser auflöslichen Kalksalze zersetzt und sauerkleesaure Kalkerde als einen feinpulverigen Präcipitat fällt. Die Empfindlichkeit dieses Reagens ist so groß, daß Kalkwasser bei einer Verdünnung, wobei in 100,000 Theilen der Flüssigkeit kaum 1 Theil Kalk aufgelöst ist, wenigstens nach einiger Zeit eine leichte weiße Trübung zeigt. Der sauerkleesaure Kalk ist aber in den stärkern Säuren, welche mit Kalk auflösliche Verbindungen bilden, vorzüglich in Salzsäure und Salpetersäure auflöslich; daher gibt die Sauerkleesäure z. B. mit salpetersaurer Kalkerde entweder gar keinen oder nur einen theilweisen Niederschlag. Es ist daher in solchen Fällen zweckmäßiger, sich des sauerkleesauren Ammoniaks zu bedienen, damit die frei werdende Säure des Kalksalzes gebunden wird. Da aber die Baryt- und Strontianerde ebenfalls durch die an Ammoniak gebundene Sauerkleesäure gefällt werden, so muß man sich vorher mittelst Schwefelsäure von der Abwesenheit dieser Erden überzeugen. Von der freien Sauerkleesäure werden die Baryt- und Strontianerde nur theilweise gefällt, weil die Oxalate dieser Erden in freien Säuren auflöslich sind.

Acidum sulphuricum rectificatum, rectifizirte Schwefelsäure (1. B. S. 206). Unter den Säuren ist die Schwefelsäure diejenige, welche die stärksten Reactionen zeigt; sie scheidet deßhalb auch die übrigen Säuren aus ihren Verbindungen ab. Ist in einer Flüssigkeit freie oder an Basen gebundene Kohlensäure enthalten, so wird diese durch Zusatz von Schwefelsäure gasförmig entwickelt. Eben so werden durch dieselbe aus den Chlorsalzen, salpetersauren und essigsauren Salzen die Säuren ausgetrieben, die sich durch den Geruch u. s. w. zu erkennen geben. Statt der concentrirten wird in den meisten Fällen besser die verdünnte Schwefelsäure als Reagens genommen. Für die Baryterde ist sie das empfindlichste Reagens, mit welcher sie die fast ganz unauflösliche schwefelsaure Baryterde gibt, und daher die kleinste Spur dieser Erde durch eine auffallende weiße Trübung anzeigt

Digitized by Google

(s. 1. B. S. 445). Weniger empfindlich ist die Schwefelsäure auf Blei, zu dessen Abtrennung als sehr schwer lösliches schwefelsaures Bleioxyd von andern Metalloxyden und Erden, mit denen sie auflösliche Verbindungen eingeht, sie vorzüglich dient (s. Plumbum). Beim salpetersauren Blei tritt jedoch die Gränze der Reaction mit Schwefelsäure durch Trübung viel früher ein, als beim essigsauren Blei, weil die freigewordene Salpetersäure auflösend auf den Bleivitriol wirkt. Auch mit den nicht zu verdünnten Lösungen der Kalk- und Strontiansalze gibt sie einen weißen, in Wasser sehr schwer auflöslichen Niederschlag. Zur Abtrennung und Gewichtsbestimmung der Alaunerde unter Mitwirkung des schwefelsauren Kalis ist die Schwefelsäure sehr brauchbar, indem sie damit Alaun gibt, der auch bei überschüssiger Schwefelsäure, wenn nur die Auflösung hinlänglich concentrirt ist und längere Zeit hingestellt wird, vollkommen herauskrystallisirt. Zur Trennung der Bittererde von der Kalkerde kann man sich der Schwefelsäure ebenfalls bedienen (s. 1. B. S. 105). Man sättigt beide Erden mit dieser Säure und bringt die Auflösung im Platintiegel durch mäßiges Erhitzen zur völligen Trockne, kocht dann den Rückstand mit 2 Theilen Wasser aus und wäscht ihn noch ein paar Mal mit 1 Theil kochendem Wasser ab. Die schwefelsaure Bittererde wird hierbei vollständig aufgelöst, während vom schwefelsauren Kalk höchstens nur Spuren in die Auflösung übergehen. Genauer stellt sich das Resultat dar, wenn man zur Auflösung der schwefelsauren Bittererde und zum Auswaschen des Rückstandes eine gesättigte Gypslösung nimmt, wodurch die Auflösung des schwefelsauren Kalkes gänzlich verhindert wird. Dasselbe gilt auch, wenn Manganoxydul, Zinkoxyd oder ein anderes Metalloxyd, welches mit Schwefelsäure ein leichtlösliches Salz bildet, mit Kalk vermengt vorhanden ist.

Acidum tartaricum. Weinsteinsäure. (s. 1. B. S. 250). Man bedient sich derselben immer in Auflösung als Reagens. — Sie ist ein vorzügliches Entdeckungsmittel für das Kali, weil sie die Fähigkeit besitzt, damit ein saures schwerauflösliches Salz, den Weinstein, zu bilden, während sie mit Natrum, Lithion und Ammoniak leichtauflösliche Salze darstellt. Das Kali mag im freien Zustande oder an eine Säure gebunden vorhanden seyn, so wird, wenn nur das Kalisalz nicht zu sehr verdünnt ist (da sich der erzeugte Weinstein in 200 Th. kalten Wassers auflöst), die Ausscheidung von Weinstein erfolgen. Bei einer größern Verdünnung müßte man die zu prüfende Flüssigkeit vorher durchs Abdampfen concentriren. Bei einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit ist so viel Weinsteinsäure zuzusetzen, daß diese vorherrscht. Buchner (s. d. Lehrbuch der analytischen Chemie 1836. S. 83) bemerkt, daß, wenn das Kali als saures schwefelsaures Kali vorhanden ist, die Säure wirkungslos bleibt. In diesem Fall ist es nothwendig, daß man die Flüssigkeit zuerst mit Atzammoniak neutralisirt oder selbst im Überschusse versetzt und dann erst die Weinsteinsäure bis zur sauren Reaktion unter beständigem Umrühren hinzusetzt. Ein Zusatz von Ammoniak ist überhaupt in allen Fällen, wo das Kali an eine der stärkern Säuren gebunden ist, nützlich, um beim nachfolgenden Hinzutreten der Weinsteinsäure im Übermaße das Kali

desto leichter und vollständiger loszutrennen. Der erzeugte Weinstein scheidet sich meist erst nach einiger Zeit im krystallinischen Zustande als Niederschlag ab. Selbst bei einer 200fachen Verdünnung eines Kalisalzes bildet sich nach fleißigem Umrühren und Abkühlen binnen einigen Minuten der Niederschlag. Bei gehöriger Concentration einer Auflösung eines kalihaltigen Salzes kann man den Kaligehalt durch die Weinsteinsäure (mit Zusatz von Ammoniak) vollkommen ausscheiden. Man hat jedoch bei diesen Reaktionen darauf zu sehen, daß keine erdige oder metallische Basis mit ins Spiel kommt; denn die Weinsteinsäure bildet auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtschaft auch mit den alkalischen Erdensalzen und mehreren Metallsalzen Niederschläge; ja die Wismuth-, Blei-, Quecksilber-Oxyd- und Oxydulsalze werden eben so wie Kalk-, Baryt- und Strontian-Wasser, auch von der freien Weinsteinsäure gefällt. Chrom-, Mangan- und Eisen-Oxyd und Oxydul, Kobalt-, Kupfer- und Antimonoxyd bilden mit Weinsteinsäure auflösliche Salze, wovon die Basis auch durch freie und kohlensaure Alkalien nicht gefällt wird; daher kann man sich der Weinsteinsäure bedienen, um solche Salzbasen von andern, welche diese Eigenschaft nicht besitzen, zu trennen.

Aether sulphuricus. Schwefeläther. Äther. (s. 1. Bd. S. 278). Für die meisten Zwecke ist der officinelle Äther ausreichend. Bisweilen hat man aber auch absolut reinen Äther nöthig, der ein specif. Gew. von 0,712 besitzen muß. Sein Hauptgebrauch findet bei Untersuchungen vegetabilischer Stoffe statt, und obwohl er einen beschränkteren Werth hat als der Alkohol, so ist sein Gebrauch in geeigneten Fällen doch von sehr großer Wichtigkeit, um solche Substanzen, welche darin auflöslich sind, von andern zu scheiden (s. am angeführten Ort).

Alcohol. Weingeist. (s. 1. Bd. S. 291). Der Alkohol äußert nach den verschiedenen Graden seiner Entwässerung sehr verschiedene auflösende Kräfte und wird für analytische Zwecke von dreierlei Stärke gebraucht, nemlich 1.) absoluter Alkohol von 0,792 spec. Gew., 2.) höchst rectifizirter Weingeist von 0,843 bis 0,818 spec. Gew. und einem Alkoholgehalt von 80 bis 90 Procent, 3) rectifizirter Weingeist von 0,919 bis 0,892 sp. Gew. und 50 bis 60 Procent Stärke. Schon im 1. Bd. S. 307 ist seine Auflösungskraft auf mehrere Körper erwähnt worden. Von den Salzen mit alkalischer und alkalisch-erdiger Grundlage sind vorzüglich die Nitrate, Acetate, Formicate, Benzoate und Seifen (fettsaure Salze) leicht in Alkohol löslich. Chlorkalium und Chlornatrium lösen sich im absoluten Alkohol wenig, leichter in gewöhnlichem officinellen Alkohol auf. Strontiumchlorid erfordert 18—19 Theile Alkohol zur Auflösung, und das Bariumchlorid, welches man als unauflöslich in Alkohol betrachtet, löst sich nach Bucholz doch in 400 Theilen kochendem absolutem Alkohol auf. Dagegen sind die Verbindungen des Lithiums, Calciums und Magnesiums mit Chlor, Brom und Jod leicht in Alkohol löslich. Zu den im Alkohol unauflöslichen Salzen gehören im Allgemeinen die schwefelsauren, kohlensauren, phosphorsauren, borarsauren und weinsteinsauren alkalischen und alkalisch-erdigen Salze. Weinsteinsaures Kali

Digitized by Google

und das neutrale und saure sauerkleesaure Kali sind nur unbedeutend in Alkohol löslich, aber schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Lithion lösen sich darin auf. Die Salze der eigentlichen Erden sind meistens unauflöslich im Alkohol; nur Chloraluminum und salpetersaure Alaunerde sind als auflöslich bezeichnet. Die Metallsalze sind ebenfalls der Mehrzahl nach unauflöslich in Alkohol. Mehrere salpetersaure und essigsaure Metalloxyde lösen sich aber in Alkohol auf, auch der Eisenweinstein ist als darin auflöslich bekannt. Ebenso lösen sich auch viele Verbindungen des Chlors und Broms in Alkohol auf, z. B. Chloreisen, Queckſilberchlorid ꝛc. Auch die sogenannten Schwefelsalze und Schwefelleber, welche sich durch Auflöslichkeit in Wasser auszeichnen, sind auch in Alkohol löslich, z. B. Schwefelkalium und Schwefelammonium. Von den organischen Stoffen sind ebenfalls viele in Alkohol auflöslich (s. 1 B. S. 308). Diese Auflöslichkeits-Verhältnisse dienen dazu, den Alkohol sehr oft mit Vortheil als Scheidungsmittel und als Prüfungsmittel vieler in ihm auflöslichen Salze anzuwenden. So kann man z. B. das essigsaure Kali, die Phosphorsäure u. s. w. auf beigemischte schwefelsaure und phosphorsaure Salze prüfen, die ungelöst zurückbleiben, oder andere Salze, die in Alkohol unauflöslich sind, von solchen, die sich darin auflösen, befreien, z. B. Queckſilberchlorür von Sublimat. Die in Alkohol unauflöslichen Salze werden durch denselben aus ihren wässerigen Auflösungen niedergeschlagen, indem er ihnen das Auflösungsmittel, das Wasser, entzieht, welches auch mit den organischen Stoffen, z. B. Gummi, Eiweißstoff, die in Alkohol unauflöslich sind, der Fall ist. Zur Beförderung der Krystallisation der im Alkohol unlöslichen Salze, z. B. des schwefelsauren Natrums, des schwefelsauren Ammoniaks ꝛc., kann der Alkohol gleichfalls Anwendung finden, indem man denselben der wässerigen Auflösung zusetzt.

Ammoniacum carbonicum. Kohlensaures Ammoniak (s. 1. B. S. 75). Es wird in seiner gesättigten wässerigen Auflösung angewendet. Es fällt die meisten Erden aus ihren sauren Auflösungen, und ist daher anwendbar, wenn in einer Auflösung zugleich Kali oder Natrumsalze vorhanden sind, welche aufgelöst bleiben. Da das kohlensaure Ammoniak mehrere Metalloxyde und Erden, wenn es im Überschusse zugesetzt wird, wiederum auflöst, so ist es ein Mittel, diese von solchen zu trennen, auf welche das kohlensaure Ammoniak keine merkliche auflösende Kräfte äußert. So löst es die Beryllerde, die Yttererde, das Kupferoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Silberoxyd auf, hat aber keine Wirkung auf die Oxyde des Eisens, Kadmiums, Zinns, Wismuths, Antimons, Bleis und Queckſilbers.

Ammoniacum causticum. Ätzammoniak (s. 1. B. S. 320). Das liquide reine Ammoniak dient zur Abscheidung mehrerer in ihm unauflöslichen Erden und Metalloxyde von andern, die entweder in einem Überschusse desselben auflöslich sind, oder durch das Ammoniak aus ihrer Verbindung gar nicht abgetrennt werden können, wenn sie sich in einer Auflösung vereinigt befinden. Die alkalischen Erden, sie mögen frei oder als auflösliche Neutralsalze aufgelöst seyn, werden von der Ammoniakflüssigkeit nicht gefällt. Die

Digitized by Google

Bittererde schlägt es weiß nieder, jedoch nur wenn kein Salmiak oder überhaupt keine Chlorverbindung in der Flüssigkeit vorhanden ist. Eben so verhalten sich Mangan- und Eisenchlorür, wenn Salmiak vorhanden oder bei Säureüberschuß durch Ammoniak erzeugt wird, wo die Orydule dieser beiden Metalle nicht gefällt werden. Haben sich aber diese Orydule durch Einfluß der Luft in Oryde verwandelt, so scheiden sie sich aus und zwar das Manganoryd mit dunkelbrauner und das Eisenoryd mit gelbbrauner Farbe. Ohne Einfluß des Salmiaks werden aber die Eisen- und Manganoryde sogleich durch das Ammoniak präcipitirt, und zwar das Eisenorydul weiß und an der Luft schnell ins schmutzig Bläulichgrüne, dann ins Rostgelbe übergehend, Eisenoryd-Orydul sogleich bouteillengrün und Eisenoryd rostfarbig; Manganorydul weiß und an der Luft ins Dunkelbraune übergehend, Manganoryd sogleich braun. Vorzüglich dient das Ammoniak zur Entdeckung des Kupferoryds durch die lazurblaue Farbe, welche die Kupferauflösung annimmt, wenn Ammoniak im Überschusse zugesetzt wird, das den zuerst entstandenen Niederschlag wieder auflöst. Das Hornsilber wird durch seine Auflöslichkeit in Ammoniak erkannt, wenn es durch Salzsäure aus seinen Auflösungen gefällt worden. Endlich ist es ein sehr empfindliches Reagens, um das Queckſilberorydul in Auflösungen zu entdecken; so wie auch umgekehrt das salpetersaure Queckſilberorydul die kleinste Menge Ammoniak durch eine entstehende schwärzliche Trübung anzeigt (s. 1. B. S. 820).

Ammoniacum muriaticum. Salmiak (s. 1. B. S. 533). Man löst 1 Theil Salmiak in 8 Theilen dest. Wasser auf. Diese Auflösung wird zur Fällung des Silbers und Queckſilbers da angewendet, wo der Einfluß einer freien Säure vermieden werden soll, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß der Salmiak eine ganz vorzügliche Neigung besitzt, Doppelsalze zu bilden (s. 1. B. S. 820). Bleisalze geben mit Salmiak das in kochendem Wasser auflösliche Chlorblei. Ein Hauptgebrauch des Salmiaks in der analytischen Chemie ist seine Anwendung zur Abscheidung der Thonerde aus ihrer Auflösung im Ätzkali, weil diese Erde im Ammoniak unauflöslich ist, mithin vollständig ausgefällt werden kann, indem sich das Chlor oder die Salzsäure des Salmiaks mit dem Kali verbindet, worin die Erde aufgelöst war. Eine ähnliche Wirkung übt auch der Salmiak auf die Auflösung der Kieselerde in Ätzlauge aus; die Kieselerde wird dadurch gleich der Alaunerde vollständig ausgeschieden. Die Bittererde bildet mit dem Salmiak ein auflösliches Doppelsalz, daher die Fällung derselben durch Ammoniak, wie schon im vorhergehenden Artikel angeführt wurde, gänzlich verhindert werden kann. Der Wirkung des Salmiaks auf die Platinauflösung und Iridiumauflösung ist bei Beschreibung dieser Metalle Erwähnung geschehen. Wegen seiner leichten Auflöslichkeit wird der Salmiak auch benutzt, um die Auflöslichkeit anderer Substanzen zu verhindern, welche von reinem Wasser entweder aufgelöst oder so höchst fein zertheilt aufgenommen werden, daß sie als eine trübe Flüssigkeit durchs Filter gehen, z. B. Zinnoryd, Antimonsäure ꝛc. Der Salmiak kann dann bei mäßiger Hitze leicht verflüchtigt werden. Auch einige harzartige

Digitized by Google

Farbstoffe, welche für sich oder durch Vermittlung anderer organischen Substanzen vom Wasser aufgelöst werden, lassen sich unauflöslich zurückhalten, oder aus der Auflösung fällen, wenn man die Pflanzensubstanz mit Salmiaklösung auszieht. Endlich gibt der Salmiak auch die Gegenwart eines freien feuerbeständigen Alkalis oder einer alkalischen Erde durch den ammoniakalischen Geruch zu erkennen, der beim Zusammenreiben desselben mit einer Substanz, die ein freies Alkali oder alkalische Erde enthält, sich entwickelt.

Ammoniacum oxalicum. Sauerkleesaures Ammoniak. Durch Neutralisation der Sauerkleesäure mit Ammoniak und Abdampfung zur Krystallisation bereitet. Statt desselben kann man auch das sauerkleesaure Kali-Ammoniak (s. 1. B. S. 181) anwenden. Der vorzüglichste Gebrauch dieses Reagens ist, auch die kleinste Menge Kalkerde zu entdecken und diese von der Bittererde zu trennen. Diese Wirkung rührt von der Sauerkleesäure her, welche, wie oben bei Acid. oxalic. erwähnt wurde, auch für sich allein das empfindlichste Reagens auf Kalkerde ist. Die sauerkleesauren Salze sind jedoch der freien Sauerkleesäure deswegen vorzuziehen, weil die Säure, welche von den Kalksalzen getrennt wird, eine neue Verbindung eingeht und nicht auf die gebildete sauerkleesaure Kalkerde auflösend wirken kann.

Ammonium sulphuratum. Schwefelammonium. Das Schwefelammonium (auch das hydrothionsaure Schwefelammonium) dient ebenfalls wie der Schwefelwasserstoff (s. 1. B. S. 329) zur Entdeckung der in einer Säure aufgelösten Metalle, und ist diesem noch in manchen Fällen deshalb vorzuziehen, weil es auch diejenigen Metalle präcipitirt, welche, wie das Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan, von dem Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden. Da indessen dieses Reagens nach längerem Aufbewahren an Schwefelgehalt ungleich wird, und da vom Ammonium desselben auch solche Substanzen gefällt werden, welche auf nassem Wege keine Schwefelverbindung eingehen, z. B. Chrom, Alaunerde, Zirkonerde ꝛc., so ist bei Anwendung desselben sich vor Täuschung zu hüten. Die alkalischen Erden nebst der Bittererde werden davon nicht gefällt. Eine Hauptanwendung des Schwefelammoniums besteht in der Auflösung der electronegativen Schwefelmetalle, oder zur Verhinderung der Fällung des Schwefelarseniks, Schwefelantimons, Schwefelzinns ꝛc., um sie von electropositiven Schwefelmetallen zu scheiden.

Argentum nitricum. Salpetersaures Silberoxyd (s. 1. B. S. 161). Die Auflösung dieses Salzes ist das empfindlichste Reagens auf Salzsäure und die Chlorverbindungen (salzsaure Salze). Die Empfindlichkeit dieses Reagens ist so groß, daß selbst bei einer millionenfachen Verdünnung der Kochsalzauflösung noch ein merklicher Schiller entsteht. Sind die Auflösungen der salzsauren Salze weniger verdünnt, so entsteht sogleich ein weißer käsiger Niederschlag von Chlorsilber (Hornsilber), das sich in Ätzammoniak und auch etwas in concentrirter Salzsäure auflöst, in Salpetersäure aber unauflöslich ist und am Lichte bald bläulichgrau und dann schwarz wird. Blausäure und die sogenannten blausauren Alkalien (Cyanalkalimetalle) bringen einen ähnlichen weißen, in Ammoniak auflöslichen Niederschlag mit dem

Digitized by Google

salpetersauren Silberoxyd hervor, der sich aber dadurch unterscheidet, daß er in Cyankalium auflöslich ist, und daß er beim Erwärmen mit Salzsäure einen Geruch nach Blausäure verbreitet. Auch die meisten Sauerstoffsäuren und vorzüglich deren auflösliche Salze bilden, mittelst doppelter Wahlverwandtschaft, mit dem Silberoxyd theils unauflösliche theils schwerauflösliche Salze, die aber nicht nur in Ammoniak, sondern auch in Salpetersäure löslich sind. Das salpetersaure Silberoxyd ist ferner, wie schon beim Arsenik 1. B. S. 418 erwähnt wurde, ein sehr empfindliches Reagens auf arsenige Säure, mit welcher ein gelber Niederschlag entsteht. Die Brom- und Jodverbindungen werden durch den Silbersalpeter zwar ebenfalls und zwar erstere blaßzeisiggelb, die letztern hellgelb niedergeschlagen, allein das Silbersalz ist ein weniger empfindliches Reagens auf diese Verbindungen, als auf die salzsauren Salze.

Der Anwendung des Silbersalpeters zur Entdeckung des im Alkohol befindlichen Fuselöls ist im 1. B. S. 309 Erwähnung geschehen. Auch andere ätherische Öle, wenn sie in geringer Menge in Wasser vorhanden sind, werden auf dieselbe Weise dadurch erkannt, denn setzt man einige Tropfen Silberauflösung zu einem dergleichen Wasser, so nimmt es unter Einwirkung des Sonnenlichts bald eine rothe Farbe an, was nicht der Fall ist, wenn reines Wasser auf gleiche Weise geprüft wird. Schwefelwasserstoff gibt mit dem Silbersalpeter einen schwarzen Niederschlag; zur Entdeckung desselben ist aber das salpetersaure Silber-Ammoniak weit vorzuziehen, welches letztere auch zur Bestimmung des Blausäuregehalts der blausäurehaltigen destillirten Wasser dem Silbersalpeter vorgeht (s. 1. B. S. 392).

Das schwefelsaure Silberoxyd (1. B. S. 283) wird ebenfalls als Reagens auf Salzsäure und salzsaure Salze angewendet, in den Fällen nehmlich, wo Schwefelsäure vorhanden ist, und wo der Silbersalpeter schwefelsaures Silberoxyd präcipitiren würde. Der Silbersalpeter gewährt jedoch dieselbe Sicherheit, wenn man dessen Auflösung vor der Anwendung mit 100 Theilen Wasser verdünnt. Zu gleichem Zwecke wird auch das essigsaure Silberoxyd gebraucht, in den Fällen nehmlich, wo man keine Salpetersäure oder Schwefelsäure ins Spiel bringen darf, wie dieß bei Untersuchungen von Mineralwassern öfters eintritt. Es wird erhalten, wenn man einer Auflösung von 1 Theil Silbersalpeter eine Auflösung von 1 Theil Kali aceticum in 4 Th. Wasser zumischt, und den entstehenden pulverigen Niederschlag (essigs. Silberoxyd) auf einem Filter sammelt, zwischen Druckpapier preßt und im Dunkeln trocknet. Zum Gebrauch löst man 1 Theil desselben in 100 Theilen destill. Wassers.

Aurum muriaticum. Goldchlorid. Man löst 1 Theil des trocknen Salzes (s. dessen Bereitung 1. B. S. 550) in 10 Theilen Wasser auf. Die Goldchloridauflösung ist das empfindlichste Reagens für aufgelöstes Zinnoxydul (und Zinnchlorür), welches damit einen purpurrothen oder auch bräunlichen Präcipitat erzeugt. Selbst bei einer 300,000fachen Verdünnung erscheint noch eine bräunliche Färbung. Zur Entdeckung des Eisenoxyduls oder

Digitized by Google

Chlorürs, z. B. in Mineralwassern, ist das Goldchlorid gleichfalls sehr brauchbar, indem sogleich eine Golddreduktion mit dunkelbräunlicher Farbe eintritt. Auch dient das Goldchlorid zur Charakterisirung einiger organischen Substanzen, welche, wie im 1. Band dieses Werkes angeführt worden ist, reduzirend auf dasselbe wirken.

Baryta. **Baryterde** (s. 1. B. S. 442). Die Auflösung der ätzenden Baryterde in 25 Theilen destill. Wasser (**Barytwasser**) ist das empfindlichste Reagens sowohl für die freie Schwefelsäure als auch für die schwefelsauren Salze, doch kann es in dieser Hinsicht in den meisten Fällen durch die auflöslichen Barytsalze, z. B. Chlorbaryum, Barytsalpeter ꝛc. vertreten werden. Das Barytwasser verdient aber da den Vorzug, wo man keine andere Säure mit ins Spiel bringen darf, und wo man die Basis, welche als schwefelsaures Salz vorhanden war, frei darzustellen beabsichtigt. Auch mehrere andere Säuren, welche mit Baryt in Wasser unauflösliche Salze bilden, z. B. Jodsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure ꝛc., können mittelst Barytwasser aus ihren auflöslichen Verbindungen geschieden und von andern Säuren getrennt werden, welche mit Baryt auflösliche Salze bilden. Zur Abtrennung und Bestimmung der Kohlensäure ist das Barytwasser ebenfalls gut geeignet, da der kohlensaure Baryt fast unlöslich in Wasser ist. Endlich ist das Barytwasser auch bei Pflanzenanalysen ein geeignetes Mittel zur Reindarstellung der Alkaloide, da die Barytsalze größtentheils in Alkohol unauflöslich sind.

Baryta muriatica und nitrica. **Chlorbaryum und salpetersaurer Baryt.** Diese beiden Barytsalze geben in ihrer concentrirten wässerigen Auflösung gleich dem Barytwasser ebenfalls vortreffliche Entdeckungsmittel für die Schwefelsäure und die schwefelsauren auflöslichen Salze ab (s. 1. B. S. 161 u. 543). Auch bei einer mehr als 100,000fachen Verdünnung gibt sich die Schwefelsäure auf Zusatz dieser Barytsalze durch einen weißen feinpulverigen Niederschlag zu erkennen, aus welchem sich, da dessen Zusammensetzung bekannt ist, die Menge der Schwefelsäure berechnen läßt. Die Niederschläge, welche andere Säuren, vorzüglich auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtschaft, mit den Barytsalzen geben, sind alle mehr oder weniger leicht in Salpetersäure auflöslich. In den Fällen, wo die Salzsäure gerne vermieden wird, ist der salpetersaure Baryt anzuwenden, der dem salpetersauren Bleioxyd, welches gleichfalls auf Schwefelsäure reagirt, deswegen weit vorzuziehen ist, weil der gebildete schwefelsaure Baryt sich nicht merklich in überschüssiger Salpetersäure auflöst, während das schwefelsaure Bleioxyd darin ziemlich auflöslich ist. Der salpetersaure Baryt wird ferner vorzüglich zum Aufschließen der harten kieselerdehaltigen Steinarten, welche Kali, Natrum oder Lithion enthalten, oder in welchen Alkalien vermuthet werden, angewendet.

Der essigsaure Baryt, dessen Anwendung als Reagens im 1. B. S. 27 Erwähnung geschah, ist auch da anzuwenden, wo man alkoholische Flüssigkeiten auf Schwefelsäure prüfen will, weil der essigsaure Baryt ein in Alkohol lösliches Salz darstellt.

Digitized by Google

Der kohlensaure Baryt (s. 1. B. S. 100), obwohl in Wasser fast unauflöslich, besitzt doch die Fähigkeit, die freie Schwefelsäure zu binden, sie daher aus Flüssigkeiten abzuscheiden, ohne letztere mit Baryt zu verunreinigen. Auch für solche Fälle, wo man die Schwefelsäure von andern Säuren, welche mit Baryt auflösliche Salze bilden, z. B. von Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure ꝛc. scheiden will, bietet die kohlensaure Baryterde ein bequemes Mittel dar; man kann nachher die aufgelöste Baryterde wieder mittelst Schwefelsäure aus der Flüssigkeit abscheiden.

Calcaria. Kalkerde. Zu genauen chemischen Versuchen muß man sich die reine Kalkerde aus dem Marmor, wie im 1. B. S. 464 angegeben werden ist, darstellen. Zu vielen Arbeiten, z. B. zur Bereitung des Kalkwassers, schaden die dem gewöhnlichen gebrannten Kalk beigemengten Stoffe nicht, da sie im Wasser unauflöslich sind. Das Kalkhydrat kann man zur Entdeckung des Ammoniaks anwenden, so wie zur Entdeckung der Alkaloide und Zerlegung ihrer natürlichen Verbindungen; indem sich der Kalk mit den Säuren und elektronegativen Farbstoffen verbindet, werden die elektropositiven Pflanzenbestandtheile frei und lassen sich abgesondert darstellen. Das Kalkwasser (Aqu. Calcis 1. B. S. 467) dient zur Entdeckung der Kohlensäure sowohl im gasförmigen als auch im liquiden Zustande in Wasser aufgelöst. Gasarten, die auch nur um $\frac{1}{100}$ ihres Volumens an kohlensaurem Gas enthalten, machen Kalkwasser, das zu einem gleichen Volumen mit ihnen gemischt wird, noch merklich trübe, und aus der Menge des gesammelten und getrockneten Niederschlags ist die Menge des kohlensauren Gases zu berechnen. Eben so bringt Kalkwasser, zu Wasser, welches nur $\frac{1}{100}$ seines Volumens an kohlensaurem Gas enthält, gegossen, nach einiger Zeit noch einen leichten flockigen Niederschlag hervor. Bei der Prüfung eines Wassers auf seinen Kohlensäuregehalt muß man aber das Kalkwasser in hinreichender Menge anwenden, damit nicht saure kohlensaure Kalkerde gebildet werde, die in Wasser löslich ist. Doch darf man nicht außer Acht lassen, daß auch ein weißer Niederschlag durch das Kalkwasser hervorgebracht wird, wenn das Wasser bittererdige Salze aufgelöst enthält. Das Kalkwasser kann daher auch zur Auffindung der Bittererde aus ihren Salzen dienen, wenn keine andere Erde, wie z. B. Alaunerde, zugleich vorhanden ist. Auch die an Alkalien gebundene Kohlensäure wird durch das Kalkwasser entdeckt und abgeschieden. So werden auch alle in Wasser unauflöslichen Salzbasen durch das Kalkwasser aus ihren salzigen Verbindungen getrennt und präcipitirt, und da einige Metalloxyde mit eigenthümlichen Farben dabei erscheinen, so hat man das Kalkwasser auch dazu empfohlen, um diese Oxyde zu entdecken und von einander zu unterscheiden. So wird z. B. das Kupferoxyd grün, das salpetersaure Queckſilberoxydul schwarz, das Queckſilberchlorid pomeranzengelb, das Eisenoxyd gelb gefällt. Ist daher ein gewöhnlicher Branntwein mittelst der darin befindlichen Essigsäure durch Kupfer verunreinigt, so wird ein in einen solchen Branntwein hineingelegtes Stückchen gebrannten Kalks nach einiger Zeit mit etwas Kupferoxyd überzogen erscheinen. Das Kalkwasser schei-

Digitized by Google

det ferner alle Säuren aus ihren Verbindungen, die mit der Kalkerde unauflösliche oder schwerlösliche Verbindungen eingehen, ab, wie dieß namentlich der Fall ist mit Phosphorsäure, Sauerkleesäure, Arsenikſäure und arsenigen Säure. Selbſt Flußſäure, Borarſäure, Weinſteinſäure, Zitronensäure, Apfelsäure, Fettſäuren und noch einige andere Säuren enthaltende organiſche Subſtanzen geben, bei nicht zu großer Verdünnung, durch Sättigung mit Kalkwaſſer weiße Niederſchläge, die jedoch mehr oder weniger von ihren resp. Säuren aufgelöſt werden. Kalkwaſſer bringt ſelbſt in der concentrirten Schwefelſäure in den erſten Minuten keine Veränderung hervor; erſt nach einiger Zeit ſetzen ſich Nadeln von Gyps an die Wände ab; der Gyps iſt nehmlich zwar auflöslicher als die Kalkerde, aber durch die zugeſetzte Schwefelſäure iſt mehr als noch einmal ſo viel Gyps gebildet worden, als Kalk vorhanden war. Das Kalkwaſſer entdeckt ferner die Gallusſäure durch eine grünliche Farbe, welche die Miſchung annimmt, wenn ſie dem Einfluß der Luft ausgeſetzt wird.

Calcarea carbonica. Kohlenſaure Kalkerde. (ſ. 1. B. S. 99.) Die kohlenſaure Kalkerde iſt nach Fuchs, wie ſchon beim Artikel Ferrum erwähnt wurde, das beſte Reagens, um Eiſenoxydul von Oxyd zu ſcheiden. Löſt man das Oxydoxydul bei möglichſt abgehaltenem Luftzutritt in erwärmter Salzſäure auf, und trägt dann ſo lange kohlenſaure Kalkerde hinzu, als noch ein Aufbrauſen erfolgt, ſo wird alles Eiſenoxyd gefällt, während das Oxydul oder Chlorür des Eiſens in der Auflöſung bleibt. So läßt ſich auch das Eiſen von Mangan ſcheiden, wenn man die zum Sieden erhitzte ſalzſaure Auflöſung mit ſo viel Salpeterſäure verſetzt, daß alles Eiſen in Oxyd (Chlorid) verwandelt wird, welches man dann durch kohlenſaure Kalkerde präcipitirt, wo das Manganoxydul (Manganchlorür) in der Auflöſung bleibt. Auf gleiche Weiſe laſſen ſich auch Chrom-, Zink-, Kobalt- und Nickeloxyd, ſo wie Bittererde vom Eiſenoxyde ſcheiden, dagegen Kupferoxyd und arſenige Säure aus ihrer ſalzſauren Auflöſung vom kohlenſauren Kalk zum Theil gefällt werden.

Calcarea muriatica. Chlorcalcium. (ſ. 1. B. S. 544). Alle Säuren, welche mit der Kalkerde unauflösliche oder ſchwerauflösliche Salze erzeugen, werden von dem Chlorcalcium auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft gefällt, wie dieß mit den phosphorſauren, kohlenſauren, ſauerkleeſauren, zitronenſauren u. a. m. auflöslichen alkaliſchen Salzen der Fall iſt. Selbſt die ſchwefelſauren und borarſauren Salze, wenn ſie nicht in zu vielem Waſſer aufgelöſt ſind, geben Niederſchläge, die aber auf Zuſatz einer größeren Menge Waſſer ſich darin auflöſen. Sehr häufig bedient man ſich des Chlorcalciums zur Entwäſſerung des Alkohols und Äthers, ſo wie zur Condenſation des Waſſerdampfs und zur Entwäſſerung der Gasarten. Daß das kryſtalliſirte Chlorcalcium mit Schnee oder Eis vermengt einen hohen Kältegrad erzeugt, iſt bereits ſchon im 1. B. S. 545 erwähnt worden. Der ſtärkſte Kältegrad von — 50° R. entſteht, wenn man 4 Theile kryſtalliſirtes Chlorcalcium mit 3 Theilen recht trocknem und kaltem Schnee in einem mit Eis oder Schnee umgebenen Gefäße möglichſt ſchnell zuſammenmengt.

Digitized by Google

Des essigsauren Kalks bedient man sich zu Fällung der Phosphorsäure, Sauerkleesäure u. s. w. aus ihren auflöslichen Salzen in den Fällen, wo man kein Chlor ins Spiel bringen will. Zu übersehen ist aber hierbei nicht, daß die essigsaure Kalkerde, so wie überhaupt die essigsauren Reagentien, auch in den Auflösungen des Silber- und Quecksilbersalpeters weiße krystallinische, schwerauflösliche Niederschläge hervorbringen, welche leicht Fehlschlüsse veranlassen können, wenn man nicht gehörige Aufmerksamkeit anwendet.

Charta exploratoria coerulea. Blaues Reagenzpapier. (s. oben S. 380 Lakmusblau.) Das Lakmusblau ist das empfindlichste Reagens auf Säuren, welche es in Roth umwandeln. Man wendet dasselbe zu diesem Behuf in wässeriger Auflösung (Lakmustinctur) an oder bedient sich des damit gefärbten und getrockneten Papiers (Lakmuspapier). Die Lakmustinktur bereitet man auf die Weise, daß man 1 Theil des im Handel vorkommenden Lakmus mit dem 10fachen Gewicht destill. Wasser einige Stunden in Digestion setzt und das filtrirte Infusum in einer verkorkten Flasche an einem kühlen Orte aufbewahrt. Zur Bereitung des Lakmuspapiers zieht man Streifen von ungeleimtem Druckpapier durch die Lakmustinktur, welche Streifen dann, auf Fäden aufgehängt, an einem schattigen Orte getrocknet werden. Velinpapier eignet sich nicht so gut zur Darstellung des Lakmuspapiers, weil der Leim des Papiers ein schnelles Durchdringen der zu prüfenden Flüssigkeit verhindert, es folglich weniger empfindlich ist. Manches Papier, welches mit Chlor gebleicht ist, taugt nicht zu diesem Zweck, indem es dann rothe Flecken bekommt.

Die Lakmustinktur muß beim Gebrauch mit so vielem dest. Wasser verdünnt werden, daß sie, gegen das Sonnenlicht gehalten, hellblau, nicht aber röthlich erscheint; bei einer Verdünnung mit 400 bis 600 Theilen Wasser wird man noch eine sehr merklich blaugefärbte Tinktur erhalten; sollte sie bei dieser Verdünnung noch röthlich erscheinen, so ist sie mit einem Minimum von Ammoniak blau zu machen. Am empfindlichsten ist die Lakmustinktur auf Schwefelsäure, von welcher sie noch $\frac{1}{100000}$ in einer Auflösung anzeigt. Nächst der Schwefelsäure ist die Lakmustinktur am empfindlichsten für Salzsäure, dann für Salpetersäure, Weinsteinsäure, Sauerkleesäure; selbst schwächere Säuren, wie Borarsäure, Benzoesäure, wenn sie nehmlich in Wasser auflöslich sind, bewirken die Umänderung der blauen Farbe in roth. Selbst ein Mineralwasser, das nur $\frac{1}{10000}$ seines Gewichts Kohlensäure enthält, bewirkt noch einige Röthung der Lakmustinktur. Aber auch bei diesen Reaktionen ist es, wie bei den Trübungen durch andere Reagentien, der Fall, daß bei großer Verdünnung die Röthung nicht im Augenblick der Zumischung eintritt, sondern daß dann mehrere Secunden vergehen, wo sich aber die blaß violettrothe Farbe schnell durch die ganze Flüssigkeit verbreitet. Die in Wasser aufgelöste Schwefelwasserstoffsäure röthet zwar, gleich den andern Säuren, die Lakmustinktur, zerstört aber, in größerer Menge derselben zugesetzt, ihre Farbe gänzlich. Rührt die Röthung des Lakmus von der in Wasser gelösten Kohlensäure her, so verschwindet die Röthung nach einiger Zeit an der

Digitized by Google

Luft, dieß ist aber auch der Fall, wenn verhältnißmäßig nur wenig Schwefelsäure vorhanden ist, wo die Röthung nach längerer oder kürzerer Zeit gleichfalls wieder verschwindet. Auch die stöchiometrisch neutralen Metallsalze bewirken eine mehr oder weniger merkliche Röthung des Lakmuspapiers, wovon jedoch die neutralen Blei- und Silbersalze Ausnahmen machen.

Das Lakmuspapier, welches eine hellblaue Farbe besitzen muß, verhält sich der Tinktur ganz gleich, nur ist es nicht ganz so empfindlich als diese. Es darf aber nicht zu dunkel gefärbt seyn, denn sonst besitzt es weniger Empfindlichkeit; ist es dagegen gar zu blaß, so kann die Farbenveränderung nicht immer gut erkannt werden. Bei seiner Anwendung muß man es eine kurze Zeit mit der zu untersuchenden Flüssigkeit in Berührung lassen, wenn etwa die Röthung nicht sogleich eintritt. Durch Kohlensäure oder Blausäure gerötheres Lakmuspapier nimmt, an der Luft liegend, in kurzer Zeit seine blaue Farbe wieder an; dieß geschieht auch mit dem durch Essigsäure gerötheten Papier, jedoch erst nach einigen Tagen.

Charta exploratoria rubefacta. Geröthetes Lakmuspapier. Das durch eine Säure geröthete Lakmus wird zum empfindlichsten Reagens für Alkalien, welche die blaue Farbe desselben augenblicklich wieder hervorrufen. Man bereitet sich dasselbe dadurch, daß man zu der blauen Lakmustinktur so lange tropfenweise irgend eine Säure (gewöhnlich verdünnte Essig- oder Salzsäure) tröpfelt, bis sie ihre Farbe in eine rothe umgewandelt hat. Zieht man durch diese geröthete Tinktur Streifen von ungeleimtem Druckpapier, die man im Schatten trocknet, so erhält man das geröthete Lakmuspapier. Man zieht zur Röthung des Lakmus die flüchtigen Säuren den fixen deshalb vor, weil sie ein empfindlicheres Reagens liefern, indem sich der allenfalls genommene Säureüberschuß beim Trocknen an der Luft verflüchtigt. Doch ist es zweckmäßig, auch mit sehr verdünnter Phosphorsäure geröthetes Lakmuspapier vorräthig zu haben, da Fälle vorkommen, wo das mit einer flüchtigen Säure schwach geröthete Papier unsicher wird. Man muß aber jeden Säureüberschuß vermeiden, da sich derselbe durchs Trocknen nicht entfernen läßt. Enthält das Lakmuspapier keine überschüssige Säure, so ist die Farbe desselben violett, und es ist dann sowohl für Alkalien als wie für Säuren ein anwendbares Reagens. Alkalien, so wie kohlensaure Alkalien und alkalische Erden, färben es in diesem Zustande hellblau und Säuren verändern die violette Farbe ins Hellrothe. Da aber auch die aufgelösten kohlensauren Erden dieselbe Wirkung auf das geröthete Lakmuspapier äußern wie die Alkalien, so muß man die zu prüfende Flüssigkeit kochen, und dann den Versuch wiederholen. Rührte die Veränderung der Farbe von einer aufgelösten kohlensauren Erde her, so findet jetzt keine Umänderung der Farbe mehr statt, weil durch das Kochen sich die Kohlensäure verflüchtigte und die dadurch aufgelöst gewesenen kohlensauren Erden ausgeschieden worden sind. Es wird aber das geröthete Lakmus ausser von den kohlensauren Alkalien auch von den borarsauren, benzoesauren und phosphorsauren Alkalien, so wie von den selbst völlig mit Schwefel gesättigten alkalischen

Digitized by Google

Schwefelverbindungen blau gefärbt. Endlich ist das geröthete Lakmuspapier auch für die eigentlichen Alkaloide, wenn sie im freien Zustande vorhanden sind, das empfindlichste Reagens, indem es davon ebenfalls blau gefärbt wird.

Es sind ausser den beiden so eben abgehandelten gefärbten Papieren auch noch andere Reagentien für Säuren und Alkalien im Gebrauch, von denen die gebräuchlichsten hier noch eine Stelle finden müssen.

a.) Veilchensaft (s. Syrup. Violar.) Derselbe erleidet durch Säuren eine Umänderung seiner blauen Farbe in roth und durch Alkalien in grün. Zum Gebrauch muß er vorher gehörig mit Wasser verdünnt werden; allein er ist weit weniger empfindlich als das Lakmus, da schwächere Säuren, z. B. Kohlensäure, Borarsäure, Benzoesäure und Schwefelwasserstoffsäure keine Röthung bewirken; die letztere Säure kann aber, wenn sie in hinreichender Menge vorhanden ist, so wie dieß durch die schweflige Säure geschieht, eine Entfärbung bewirken.

b.) Rosentinktur. Sie wird durch Digestion eines Theils getrockneter Blätter der Rosa centifolia mit 12 Theilen Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur und nachherigem Auspressen bereitet. Vor dem Gebrauch ist sie mit destill. Wasser bis nahe zur Farblosigkeit zu verdünnen. Nach Kastner ist sie ein äußerst empfindliches Reagens, sowohl für Säuren als Alkalien, und steht in dieser Hinsicht der verdünnten Lakmustinktur fast gleich. Säuren erzeugen in der farblosen Tinktur augenblicklich eine schöne rosenrothe, Alkalien und alkalische Erden eine grüne Farbe. Ein specifisches Reagens ist endlich die durch Schwefelsäure oder Essigsäure geröthete Rosentinktur für die schweflige Säure, durch welche jene Farbe vertilgt wird. Das mit der Rosentinktur gefärbte Papier, das eine schwach grünlichgelbe Farbe hat, leistet dasselbe wie die Tinktur.

Der Farbstoff der Epidermis von rothen Radieschen, der Saft von Heidelbeeren und von Kreuzdornbeeren wird ebenfalls von Säuren roth und von Alkalien grün gefärbt. Das blaue Zuckerpapier wird von den stärkern Säuren geröthet, von Alkalien aber nicht verändert. Es kann, wie Buchner bemerkt, höchstens nur dazu dienen, um stärkere Säuren von schwächern zu unterscheiden, indem es selbst von der Essigsäure nicht geröthet wird.

Zu den Reagentien, durch welche freie Alkalien angezeigt werden, gehören noch:

a. Curcumätinktur und Curcumäpapier. Die Tinktur wird durch Ausziehung der gröblich gestoßenen Curcumäwurzel mit dem 6fachen Quantum verdünnten Alkohols bereitet, und beim Gebrauch mit Wasser bis zur hellgelben Farbe verdünnt. Das Curcumäpapier wird mit der verdünnten Tinktur versertigt, nach der bei Bereitung des Lakmuspapiers angegebenen Weise. Es ist nach Kastner empfindlicher, wenn es etwas stark gefärbt worden. Die gelbe Farbe der Curcumätinktur und des Papiers wird durch Alkalien, alkalische Erden, einfache kohlensaure Alkalien und andere basisch reagirende alkalische Salze, z. B. Borax, phosphorsaures Natrum u. a. m.

Digitized by Google

in **bräunlichroth** verwandelt. Da die durch überschüssige Kohlensäure in Wasser aufgelösten kohlensauren alkalischen Erden die gelbe Farbe der Curcumä nicht verändern, so gibt das Curcumäpapier ein zweckmäßiges Mittel ab, die Alkalien und andern alkalischen Salze, die dessen Farbe verändern, zu entdecken. Auch die doppeltkohlensauren Alkalien verändern die Farbe des Curcumäpapiers nicht. Das geröthete Lakmuspapier geht aber hinsichtlich der größern Empfindlichkeit auf Alkalien dem Curcumäpapier weit vor. Mehrere andere Substanzen verändern gleichfalls die gelbe Farbe des Curcumäpapiers auf ähnliche Weise wie die Alkalien; so wird namentlich die rothbraune Farbe durch Bleiertract, Eisensalze, Zinnsalze u. a. m. hervorgerufen. Aber auch concentrirte Säuren, wie die Schwefelsäure, Salpetersäure, gasförmige Salzsäure machen das Curcumäpapier braunroth; dagegen fand **Pfaff** (d. Handbuch der analytischen Chemie **1. B. S. 247**) durch eigene Versuche die Angabe nicht bestättigt, daß eine Auflösung der Borarsäure, selbst bei einer Verdünnung, wo sie nicht mehr auf Lakmuspapier wirkt, das Curcumäpapier bräunlichroth färbe.

b) **Rhabarbertinktur und Rhabarberpapier.** Die **Tinktur** bereitet man aus **1** Theil gröblich zerstoßener Rhabarber mit **30** Theilen Wasser und verdünnt die durchgeseihte Flüssigkeit so weit, daß ihre Farbe **hellgelb** ist. Das **Rhabarberpapier** muß **hellgelb** gefärbt seyn. Durch freie Alkalien und alkalische Erden wird die gelbe Farbe in die rothe verändert, die mehr oder weniger sich ins Braune zieht, aber auch dem Pfirschblüthrothen sich nähert. Die in Wasser aufgelösten doppeltkohlensauren Alkalien und Erden haben keine verändernde Einwirkung auf die Farbe des Rhabarberpapiers.

c.) **Fernambuktinktur und Fernambukpapier.** Man extrahirt gutes Brasilienholz mit dem **10**fachen Gewicht Wasser in der Siedhitze und verdünnt den durchgeseihten Auszug so weit mit Wasser, daß die Tinktur **blaßröthlichgelb** erscheint. Das Fernambukpapier stellt man auf dieselbe Weise dar wie das Lakmuspapier, indem man Druckpapier mit dem Auszug des Fernambukholzes färbt. Die aufgelösten Erden und Alkalien verändern die röthlichgelbe Farbe in die purpurrothe und selbst in die violette. Dasselbe erfolgt auch durch die kohlensäuren Alkalien und aufgelösten kohlensauren Erden; ja selbst Wasser, das mit reiner Bittererde oder kohlensaurer Bittererde gekocht worden ist, bringt die violette Farbe noch hervor.

Violettes Fernambukpapier, dadurch erhalten, daß man zu einem Fernambukauszug so lange kohlensaure Kaliauflösung tröpfelt, bis die röthlichgelbe Farbe vollkommen in eine violette verwandelt ist, und nun damit Druckpapier färbt, kann dazu dienen, irgend eine freie Säure zu entdecken, indem durch dieselbe die ursprünglich röthlichgelbe Farbe des Fernambukpapiers wieder erscheint.

Colla Piscium. Hausenblase. Der reinste Leim ist die Hausenblasen-Auflösung, welche man aus **1** Theil fein zerschnittener Hausenblase mit **100** Th. Wasser kochend bereitet und durch feine Leinwand seiht. Statt

Digitized by Google

Hausenblase kann man auch guten Tischlerleim zur Bereitung der Auflösung nehmen. Auf Gerbstoff ist die Leimlösung das empfindlichste und sicherste Reagens (1. B. S. 807), indem damit ein schmutzig weißer, käsiger oder flockiger Niederschlag entsteht; bei beträchtlicher Verdünnung erfolgt nur eine Trübung. Ein Überschuß der Leimauflösung löst den Niederschlag wieder auf. Hämatoxylin und andere gerbstoffähnliche Farbstoffe, auch die Kohlenstickstoffsäure, werden von diesem Reagens ebenfalls getrübt. Chlor und mehrere Metallsalze, z. B. schwefelsaures Eisenoxyd, Quecksilbersalpeter, Platinchlorid ꝛc. erzeugen mit Leimlösung gleichfalls Trübungen und Niederschläge.

Cuprum. Kupfer (s. 1. B. S. 607). Es ist ein sicheres Reagens auf Quecksilber, welches sich aus jeder Auflösung auf das blanke Kupfer metallisch mit grauer Farbe präcipitirt, und beim Abreiben mit Fließpapier eine silberweiße Farbe und vollkommenen Metallglanz annimmt. Bei einer 20,000 bis 30,000fachen Verdünnung des salpetersauren Quecksilbers nimmt eine in diese Flüssigkeit gelegte kleine Kupfermünze noch grauweiße Stellen an, die durch Politur Silberglanz erhalten. Durchs Erhitzen verschwinden die weißen Flecken wieder, indem sich das Quecksilber verflüchtigt. Selbst in unauflöslichen Salzen und andern Gemengen läßt sich das Quecksilber auffinden, wenn man das Pulver mit etwas Wasser oder verdünnter Schwefelsäure auf blankes Kupfer reibt, welches, wenn Quecksilber vorhanden ist, an der geriebenen Stelle weiß, wie versilbert, erscheint. (Über das etwas abweichende Verhalten des Quecksilbersublimats zu dem metallischen Kupfer s. 1. B. S. 826.) Auch dient das Kupfer zur Abscheidung des Silbers aus seinen Auflösungen, welches mit weißgrauer Farbe auf dem Kupfer niedergeschlagen wird. Dieser Niederschlag haftet aber nicht fest am Kupfer, läßt sich leicht wegwischen und verraucht auch beim Erhitzen nicht. Ferner werden erhitzte Kupferplatten als Reagens auf Arsenik angewendet (s. 1. B. S. 420).

Kupfersalze. Von diesen werden als Reagentien angewandt: das essigsaure Kupferoxyd, das Kupferammoniak, das schwefelsaure Kupferoxyd und das schwefelsaure Kupferoxydammoniak. Das essigsaure Kupfer dient zur Entdeckung des Schwefelwasserstoffs; es fällt den Schwefel vollkommen aus, ohne auf Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w., die in einer Flüssigkeit zugleich mit enthalten sind, zu wirken, wie dieß bei den Auflösungen von Bleioxyd, Silberoxyd u. s. w. mehr oder weniger der Fall ist. Befindet sich aber der Schwefelwasserstoff in einer Flüssigkeit, worin, wie in manchem Mineralwasser, zugleich Kieselerde, Phosphorsäure oder irgend eine andere Substanz, welche auf das Kupfersalz fällend wirken könnte, enthalten ist, so muß man den Schwefelwasserstoff in der Siedhitze gasförmig austreiben und das Gas in die verdünnte Kupfersolution leiten. Am vollständigsten erfolgt die Ausscheidung des Schwefels als Schwefelkupfer, wenn man das essigsaure Kupferoxyd in Ätzammoniak auflöst, und die Auflösung mit dem 4 bis 5fachen Volumen Wasser verdünnt. Das essigsaure Kupferoxyd kann ferner, so wie das schwefelsaure Kupferoxyd, zur Entdeckung des Cyaneisenkaliums (blausauren Eisenkalis) dienen, wo selbst bei mehr als hunderttausendfacher

Digitized by Google

Verdünnung des Cyaneisenkaliums noch immer eine anfangs rothe Färbung der Flüssigkeit und nach einigen Minuten ein bräunlichrother Niederschlag entsteht. In einer concentrirten Auflösung des Cyansalzes entsteht sogleich der rothbraune Niederschlag. Die Kupfersalze zeigen auch die Gegenwart des freien oder kohlensauren Ammoniaks in einer Flüssigkeit an, in welchem Fall sie eine lasurblaue Färbung hervorbringen. Allein bei einer 50,000fachen Verdünnung ist die blaue Färbung wenig mehr sichtbar. Endlich können die Kupfersalze auch als Reagens auf weißen Arsenik benutzt werden. Bei dieser Prüfung muß die Flüssigkeit jedoch vorher mit einem Alkali vollkommen neutralisirt werden, bevor man das Reagens anwendet. Es entsteht dann eine nach dem Grade der Concentration mehr oder weniger starke grüne Trübung und ein Niederschlag von gleicher Farbe. Der Niederschlag wird aber von Säuren, selbst arseniger und Arsenikſäure, so wie vom Ammoniak, ja selbst vom Salmiak wieder aufgelöst. Das schwefelsaure Kupferoxydammoniak ist ebenfalls ein empfindliches Reagens auf arsenige Säure (s. 1. B. S. 417. u. 418). — Das Kupferammoniak wird nach Pfaff zur Entdeckung der Äpfelsäure empfohlen; es entsteht eine pistazien- oder olivengrüne Färbung; nur muß man von der Kupfersolution so wenig als möglich zusetzen, da sonst die Reaction durch die blaue Färbung der Flüssigkeit unkenntlich wird. Andere Pflanzensäuren erzeugen die grüne Farbe nicht.

Ferrum. Eisen (s. 1. B. S. 771). Es dient, um aufgelöstes Kupfer zu entdecken, welches aus den Auflösungen durch das Eisen in metallischem Zustande ausgeschieden wird. Selbst wenn die Auflösung nicht einmal $\frac{1}{10000}$ des Kupfersalzes enthält, wird ein blankes Stück Eisen mit einer kupferrothen Haut überzogen, die selbst nach dem Trocknen noch merklich ist. Das metallische Eisen schlägt übrigens die meisten schweren Metalle aus ihren Auflösungen nieder.

Das schwefelsaure Eisenoxyd (s. 1. B. S. 243) ist das empfindlichste Reagens auf Gallusſäure, welche durch eine dunkelblaue Farbe und durch einen feinen dunkelblauen, fast schwarzen Niederschlag angezeigt wird. Den eisenbläuenden Gerbstoff (Gerbesäure) fällt das schwefelsaure Eisenoxyd bläulich schwarz, den sogenannten eisengrünenden Gerbstoff dagegen grün, die grüne Farbe geht aber schnell ins Olivengrüne über und es entsteht ein dunkelgrüner oder auch violetter Niederschlag. Das schwefelsaure Eisenoxyd dient ferner zur Entdeckung der Bernsteinsäure, welche, nachdem sie mit einem Alkali neutralisirt ist, mit röthlichbrauner Farbe gefällt wird; desgleichen zur Entdeckung der Benzoesäure, durch den in der mit Alkali gesättigten Flüssigkeit hervorgebrachten isabellgelben Niederschlag. Die Schwefelblausäure wird auch bei starker Verdünnung durch dieses Reagens durch die entstehende blutrothe Farbe, ohne daß ein Niederschlag erfolgt, angezeigt. Die Reaction der Eisenoxydsalze (auch des Eisenchlorids) auf die Mekonsäure ist der eben beschriebenen auf Schwefelblausäure ähnlich (s. 2. B. S. 303). Da aber auch bei nicht starker Verdünnung einer Auflösung eines essigsauren Salzes das schwefelsaure Eisenoxyd eine rothe Färbung erzeugt, so ist darauf Rücksicht

Digitized by Google

zu nehmen, um die Erscheinung nicht unbedingt als einen Beweis der Gegenwart von Schwefelblausäure oder Mekonsäure zu nehmen. Endlich dient auch noch dieses Reagens zur Unterscheidung des arabischen Gummis von andern Schleimarten, da es mit der Auflösung des erstern eine zusammenhängende Gallerte von rother Farbe hervorbringt. Geiger sah jedoch öfters auf Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyd zu einer mäßig concentrirten Gummilösung nur eine gelbe Färbung, aber keinen Niederschlag erfolgen.

Das Eisenchlorid verhält sich als Reagens dem schwefelsauren Eisenoxyd ähnlich; es wird in den Fällen angewendet, wo man dieses nicht anwenden will, namentlich zur Präcipitation der Bernsteinsäure, Benzoesäure u. s. w.

Die Eisenoxydulsalze und ebenso das Eisenchlorür wirken in verschlossenen Gefäßen nicht auf Gallussäure ein, bei Einfluß der Luft entsteht aber bald die violette und später dunkelblaue Farbe; mit Cyaneisenkalium und überhaupt mit allen auflöslichen Cyanverbindungen geben sie bei Ausschluß der Luft einen weißen Niederschlag, der allmählig, an der Luft liegend, eine dunkelblaue Farbe annimmt (s. 1. B. S. 65). Die freie Blausäure gibt aber nur dann mit dem Eisenoxydul einen Niederschlag, wenn sie vorher mit einigen Tropfen Kalilauge schwach alkalisch gemacht worden ist. Dieser Niederschlag, ein Gemenge von Berlinerblau und Eisenoxyd, gibt letzteres bei der Digestion mit Salzsäure an solche ab, das Berlinerblau hinterlassend. Die Eisenvitriollösung kann aber als Reagens auf Blausäure nicht gebraucht werden, wenn letztere, oder vielmehr das Cyan, mit Chlor oder Brom oder Jod verbunden ist, weil in diesem Fall kein Berlinerblau entsteht. Das Salpetergas wird von den Eisenoxydulsalzen absorbirt, die davon dunkelbraun oder schwarz werden, sie dienen daher, das Salpetergas von andern Gasarten zu scheiden. Auf Gold ist das schwefelsaure Eisenoxydul ebenfalls ein empfindliches Reagens (s. 1. B. S. 429).

Hydrargyrum nitricum. Salpetersaures Queckſilber (1. B. S. 169). Das salpetersaure Quecksilberoxydul dient, wie S. 171 1. B. angeführt worden ist, zur Entdeckung des Ammoniaks, der Salzsäure und der Chlormetalle. Es ist ferner ein Reagens auf Schwefelwasserstoff, welcher damit einen schwarzen Niederschlag bildet, so wie auf Jodsalze, welche dadurch eine grünlichgelbe Färbung erleiden. Chromsäure schlägt es roth, die arsenige Säure weißlich oder gelblich nieder. Auf Gold ist seine Reaction ungemein groß; in der Goldchloridauflösung bringt es einen reichlichen dunkelbraunen, fast schwarzbraunen Niederschlag hervor; bei sehr starker Verdünnung der Goldsolution erscheint die Trübung rothbraun, sich ins Purpurrothe ziehend. Den Eiweißstoff fällt es aus seiner Lösung in weißen Flocken.

Das salpetersaure Queckſilberoxyd (1. B. S. 175) wird bisweilen statt Quecksilbersublimat angewendet, in Fällen, wo man kein Chlor ins Spiel bringen will; es fällt aber auch die Gallussäure und Tinktur, welche von Sublimatauflösung keine Veränderung erfahren.

Digitized by Google

Salpetersaures Queckſilberoxyd-Oxydul. Es wird erhalten, wenn man reines Queckſilber in einer hinreichenden Menge kochender verdünnter Salpeterſäure auflöſt, ſo daß faſt alles Queckſilber verſchwunden und die Säure vollkommen geſättigt iſt. Die Auflöſung darf, in Kalkwaſſer getröpfelt, weder einen ſchwarzen noch gelben Niederſchlag erzeugen, ſondern der entſtehende Präcipitat muß eine braune Farbe beſitzen. Nach Lebaillif und Laſſaigne färbt dieſes Reagens die ſtickſtoffhaltigen organiſchen Gebilde amaranthroth, wie z. B. Eiweiß, Hirnſubſtanz, Leim, Kleber, Wolle, Seide u. a. m., während es auf ſolche organiſche Stoffe, die keinen Stickſtoff enthalten, wie z. B. Zucker, Gummi, vegetabiliſche Säuren, Stärkmehl ꝛc. keine Veränderung ausübt. Die Alkaloide, welche verhältnißmäßig nur wenig Stickſtoff enthalten, werden von dieſem Reagens nur gelb gefärbt.

Hydrargyrum muriaticum corrosivum. Queckſilberſublimat, Queckſilberchlorid (ſ. 1. B. S. 575). Zum Gebrauch als Reagens löſt man einen Theil Sublimat in 20 Theilen deſtillirten Waſſers auf. Die Auflöſung fällt das Jodkalium ſcharlachroth (S. 861), man darf ſie aber dem Jodkalium nur tropfenweiſe zuſetzen, weil bei einem Überſchuſſe derſelben der Niederſchlag wieder verſchwindet. Fixe Alkalien und alkaliſche Erden, ſo wie kohlenſaure Alkalien, fällen die Sublimatauflöſung orangegelb, doppeltkohlenſaure Alkalien aber weiß; daher dient dieſelbe auch um zu finden, ob das doppeltkohlenſaure Natrum nicht mit einfachem Carbonate verunreinigt iſt. Man kann die Sublimatlöſung ferner zur Entdeckung und Scheidung des Zinnchlorürs oder eines Zinnoxydulſalzes vom Zinnchlorid oder einem Zinnoxydſalze benutzen, indem die erſten auf Zuſatz der Sublimatauflöſung einen weißen Präcipitat von Calomel geben, das Zinnchlorid aber ſich mit derſelben unverändert miſchen läßt. Der Sublimat iſt endlich auch ein Reagens auf Eiweißſtoff, welcher dadurch in weißen Flocken niedergeſchlagen wird (1. B. S. 322).

Indigo. Indig. Die Indigauflöſung (1. B. S. 846) wird vom Chlor, Brom und von der Salpeterſäure entfärbt, daher iſt dieſes Reagens geſchickt, um die Stärke des Chlorwaſſers, des Chlorkalks und der Javelliſchen Lauge zu beſtimmen. Man muß von dieſen Normalflüſſigkeiten haben, wovon eine beſtimmte Quantität in eine graduirte Röhre gebracht wird, ſo daß ſie etwa 100 Grad beträgt; hierauf tröpfelt man Indigoſolution ebenfalls von beſtimmter Stärke dazu, bis keine Entfärbung mehr erfolgt, und ſieht nun um wie viele Grade ſich die Flüſſigkeit dadurch vermehrt hat; je mehr man Indigoſolution oder umgekehrt je weniger man von der Chlorflüſſigkeit gebraucht, um ein beſtimmtes Maaß der Indigoſolution zu entfärben, deſto ſtärker iſt der Chlorgehalt. Das Verfahren zur Entdeckung der Salpeterſäure und der Nitrate iſt bereits im 1. B. S. 149 beſchrieben worden.

Jodum. Jod. Das Jod gebraucht man meiſtens als alkoholiſche Auflöſung, wozu man 1 Theil Jod in 20 Theilen Alkohol auflöſt. Das Jod iſt ein vorzügliches Reagens auf Stärkmehl, mit dem es eine ſchön blaue Farbe hervorbringt; man muß aber das Reagens in verhältnißmäßig geringer

Digitized by Google

Quantität anwenden, weil sonst statt der blauen eine braune Farbe eintritt. (1. B. S. 533 u. 853). Jodtinktur, zu trockner Stärke hinzugethan, bringt die blaue Farbe nicht hervor, sie erscheint aber auf Zusatz von Wasser sogleich. Um bei vegetabilischen Substanzen durch dieses Reagens die Stärke zu erkennen, muß man selbige durch Auswaschen aus den Vegetabilien entfernen, ehe man die letztern mit heißem Wasser behandelt. Stickstoffhaltige organische Gebilde werden vom Jod braun oder gelblich gefärbt.

Kalium. Kalimetall. Dasselbe ist eins der empfindlichsten Reagenzien auf Sauerstoff, er sey frei oder gebunden. Es zerlegt nämlich fast alle Oxyde bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, kann auch zur Bestimmung der Quantität des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft oder in andern Gasgemischen angewendet werden, und ist auch zur Zersetzung des Wassers sehr brauchbar (2. B. S. 14).

Kali carbonicum. Kohlensaures Kali (1. B. S. 85). Die Auflösung dieses Salzes schlägt alle Erden und basischen Metalle nieder, und zwar in der Regel als Carbonate. Die Metalloxyde erscheinen fast alle mit eigenthümlichen Farben, einige lösen sich auch leicht in einem Überschuß des kohlensauren Kali vollkommen wieder auf und sind dadurch vor andern kennbar. Allein auch jedes ausgeschiedene Metalloxyd wird in kleiner Menge in überschüssig zugesetzter kohlensaurer Kalilösung aufgelöst. Das kohlensaure Kali zersetzt ferner mehrere in Wasser unauflösliche oder schwerauflösliche Salze, wenn man diese im höchst fein gepulverten Zustande damit zur Trockne einkocht und dann die Masse wieder in Wasser auflöst, wobei ein Austausch der Bestandtheile beider Salze statt findet und das neu gebildete Kalisalz vom Wasser aufgelöst wird. Dahin gehören namentlich die erdigen und metallischen Sulfate, Phosphate, Oxalate u. a. m. Auch die Silicate lassen sich mit kohlensaurem Kali aufschließen, indem man das höchst fein gepulverte Mineral mit etwa dem 3fachen Gewichte kohlensaurem Kali im Silbertiegel glüht, wobei die Kohlensäure ausgetrieben und Kieselkali gebildet wird, das man in Wasser auflöst und mittelst Salzsäure zerlegt. Das kohlensaure Kali dient auch als Reagens auf freie Weinsteinsäure, welche, mit wenig desselben versetzt, Weinstein fallen läßt (s. oben Weinsteinsäure).

Kali causticum. Ätzkali. (s. 2. B. S. 3). Das Kali hat zu den meisten Säuren die größte Verwandtschaft, weshalb es auch fast alle Salze auf trocknem oder nassem Wege zerlegt. Für die Kieselerde, Alaunerde, Beryllerde, Schwefel, mehrere Schwefelmetalle und Metalloxyde, dann für die meisten organischen Verbindungen ist es ein sehr kräftiges Auflösungsmittel. Es wird daher zum Aufschließen vieler erdiger Mineralien, welche in Säuren unauflöslich sind, angewendet, indem diese damit geglüht werden. Da die Ätzlauge die Bittererde nicht auflöst, so kann letztere dadurch von der Alaun- und Kieselerde getrennt werden. Zur Entdeckung und Entwicklung des Ammoniaks ist es ebenfalls sehr geeignet, welches vom Kali sehr leicht und vollständig aus seinen Verbindungen ausgetrieben wird.

Digitized by Google

Kali hydriodicum. Jodkalium. (1. B. S. 859). Es ist ein gutes Reagens, um gewisse Metalle zu entdecken, die damit Niederschläge von sehr auffallender Farbe geben. So präcipitirt es die Bleisalze zitronengelb, das Queckſilberoxydul grünlichgelb, den Queckſilbersublimat scharlachroth ꝛc. (ſ. 1. B. S. 861). Diese Niederschläge sind in einem Überschuß des Reagens mehr oder weniger auflöslich, daher darf es nur behutsam und tropfenweise zugesetzt werden.

Kali ferruginoso-hydrocyanicum. Kalium-Eisencyanür (1. B. S. 61). Dieses Salz ist eins der wichtigsten Reagentien, welches auf die meisten Metallauflösungen zersetzend einwirkt und Niederschläge hervorbringt, an denen sich oft das Metall, welches in einer Säure aufgelöst ist, erkennen läßt (1. B. S. 64). Die Präcipitate fallen aber für ein und dasselbe Metall nach Verschiedenheit der Oxydationsstufen zum Theil sehr verschieden aus. Auch modificiren sich die Farben verschiedentlich, wenn mehrere Metalloxyde zugleich gefällt werden. Am ausgezeichnetsten ist seine Wirkung auf die Eisen- und Kupfersalze, von denen es die Eisenoxydulsalze weiß, bald ins Blau übergehend, die Oxydsalze aber sogleich dunkelblau niederschlägt. Die Kupferoxydsalze fällt es rothbraun, die Oxydulsalze weiß. Die Natur dieser Niederschläge ist am oben angeführten Ort (S. 64) erläutert worden. Unter gewissen Umständen äußert jedoch das Cyaneisenkalium keine oder eine abgeänderte Reaktion auf das Eisen. Setzt man z. B. das Reagens in einigem Überschuß zu einer sehr verdünnten oder mit einem andern Salz vermischten Eisenauflösung, so entsteht manchmal gar kein Niederschlag, und die Flüssigkeit geht blau gefärbt durchs Filter, oder statt der blauen erscheint eine grüne Färbung, was von einer in Wasser löslichen Verbindung des Berlinerblau mit Cyaneisenkalium herrührt. Befindet sich das Eisen in einer alkalischen Flüssigkeit aufgelöst, z. B. als Eisenweinstein mit überschüssigem Kali, so schlägt das Blutlaugensalz kein Berlinerblau nieder. Bei Zusatz von Weinsteinsäure entsteht dann erst der blaue Präcipitat. So sah auch Pfaff in einer Auflösung des Tartar. tartaris. durch Galläpfeltinktur einen sehr reichlichen violettröthlichen Niederschlag entstehen, während Blutlaugensalz nicht die geringste Anzeige von Eisen gab. Es fand sich aber bei näherer Prüfung, daß die Auflösung des weinsteins. Kalis schwach alkalisch reagirte; als man nun etwas Salpetersäure zur Sättigung zusetzte, entstand jetzt durch das Reagens die bestimmte blaue Färbung. Auch in einer mit Eisen verunreinigten Phosphorsäure zeigte das Blutlaugensalz dasselbe nicht an, nachdem Pfaff dieselbe mit Ammoniak neutralisirt hatte. Bei der Anwendung des Blutlaugensalzes als Reagens zur Entdeckung des Eisens ist noch darauf zu sehen, daß die zu prüfende Flüssigkeit keine freie Mineralsäure enthält, denn diese zersetzen das Cyaneisenkalium dadurch, daß sie sich mit dem Kali verbinden und aus dem Reagens selbst nach einiger Zeit Berlinerblau ausscheiden.

Außer Eisen und Kupfer werden, mit Ausnahme des Arsens, Tellurs, Antimons als Brechweinstein, Golds, Platins, Rhodiums, Iridiums und Os-

Digitized by Google

miums, in der Regel die Salze aller übrigen Metalle, deren Oxyde Salzbasen sind, vom Blutlaugensalz zersetzt und gefällt, wie bei den einzelnen Metallen bemerkt worden ist.

Das rothe Kaliumeisencyanid (1. B. S. 69) ist das sicherste Reagens auf Eisenoxydulsalze, welche es dunkelblau fällt, während es die Eisenoxydsalze nur braunroth färbt. Das kohlensaure Eisenoxydul (in Mineral-Wassern) zeigt es öfters nicht an; nur wenn eine stärkere Säure zugesetzt wird, gibt sich dann die blaue Farbe zu erkennen.

Kali sulphuratum (2. B. S. 17). Die alkalischen Schwefellebern können als Reagentien auf Sauerstoffgas verwendet werden, das davon sehr begierig absorbirt wird (1. B. S. 345).

Kali sulphuricum (1. B. S. 215). Die Lösung desselben dient zur Fällung des Baryts, Strontians, Bleioxyds ꝛc. in den Fällen, wo man freie Schwefelsäure nicht anwenden darf oder will, um die Neutralität nicht zu stören: das schwefelsaure Natrum ist aber diesem Salz deshalb vorzuziehen, weil es in Wasser leichter auflöslich ist. Man wendet auch das schwefelsaure Kali zur Alaunbildung an, nachdem nehmlich die Alaunerde vorher in Schwefelsäure aufgelöst und die Auflösung durchs Abdampfen concentrirt worden ist.

Magnesia sulphurica. Bittersalz (1. B. S. 224). Die Auflösung dieses Salzes kann als Reagens auf ein freies Alkali in einer Flüssigkeit angewendet werden, wodurch die Bittererde als Hydrat gefällt wird. Sie dient daher, um die Reinheit der doppeltkohlensauren fixen Alkalien zu erkennen, deren Auflösungen dadurch nicht getrübt erscheinen dürfen. Ähnlich als das Bittersalz, verhält sich auch die salzsaure Talkerde gegen die doppeltkohlensauren Alkalien.

Natrum muriaticum. Kochsalz (1. B. S. 224). Die wässerige Auflösung des Kochsalzes kann zur Entdeckung und Fällung des Silbers und Queckſilbers, wie der Salmiak, gebraucht werden. Selbst bei einer 1,000,000 fachen Verdünnung des Silbersalpeters ist noch eine weißliche Trübung zu bemerken, und die Gegenwart des Silbers wird bei diesem Grade der Verdünnung noch merklicher, wenn man die Flüssigkeit dem Sonnenlichte aussetzt, wo sie eine röthliche Farbe annimmt. Die reine Salzsäure scheint jedoch noch empfindlicher zu seyn (s. Acid. mur.)

Plumbum aceticum. Bleizucker. Das Bleioxyd gehört zu denjenigen Basen, welche mit den meisten Säuren und säureähnlichen Farbstoffen, Harzen, Ölen ꝛc., unauflösliche oder schwerlösliche Verbindungen eingehn. Der Bleizucker ist daher ein ziemlich allgemeines Fällungsmittel, besonders wenn man ihn auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtschaft wirken läßt. Er wird gebraucht sowohl um freie Schwefelsäure als an Basen gebundene zu entdecken, mit welcher er einen weißen Niederschlag bildet (1. B. S. 36). Auf Phosphorsäure ist er ebenfalls ein empfindliches Reagens, vorzüglich wenn die Phosphorsäure zuvor mit einem Alkali neutralisirt worden ist. Das phosphorsaure Blei unterscheidet sich von dem schwefelsauren durch seine Auflöslichkeit in Salpetersäure, welche von dem schwefelsauren Blei nur wenig aufnimmt. Das phosphorsaure Blei schmilzt vor dem

Digitized by Google

Löthrohr auf Platin sehr leicht zu einem klaren Kügelchen, welches beim Erkalten ein krystallinisches Gefüge annimmt. Es enthält 20—24 PC. Phosphorsäure. Die Präcipitate, welche andere Säuren, z. B. Sauerkleesäure, Weinsteinsäure ꝛc., mit dem Bleizucker bilden, sind ebenfalls in der Salpetersäure vollkommen löslich. Man bedient sich auch gewöhnlich des Bleizuckers, um aus Pflanzenauszügen die vegetabilischen Säuren zu fällen, und die Säuren aus den unlöslichen Niederschlägen durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure abzuscheiden. Zur Zersetzung des Schwefelwasserstoffs, welcher dadurch in Schwefelblei verwandelt wird, ist die Bleizuckerauflösung ebenfalls anzuwenden. Um den Schwefelwasserstoffgehalt eines Mineralwassers zu finden, läßt man das daraus entwickelte Gas in eine Bleizuckerlösung streichen. An Empfindlichkeit auf Schwefelwasserstoff wird die Bleizuckerauflösung jedoch vom salpetersauren Silberammoniak übertroffen.

Der **Bleiessig** ist als Reagens auf freie Kohlensäure dem Bleizucker noch vorzuziehen (1. B. S. 38). Man muß sich aber überzeugt haben, daß von den übrigen Säuren und organischen Substanzen nichts vorhanden ist, was eine Trübung und Fällung des Bleioxyds bewirken könnte. Der Bleiessig fällt übrigens auch viele Substanzen, worauf der Bleizucker entweder gar nicht oder nur unvollkommen wirkt.

So dient auch das **Bleioxydhydrat** zur Abscheidung solcher Säuren und säureähnlichen Pflanzenstoffe, welche mit Bleioxyd unauflösliche Verbindungen eingehen, also auch zur Fällung gewisser Farbstoffe, um die Basen im freien Zustande darzustellen. Ferner ist das Bleioxydhydrat zur Scheidung der Ameisensäure von der Essigsäure oder Milchsäure geschickt, weil erstere mit dem Bleioxyd ein schwer auflösliches, leicht krystallisirbares Salz bildet.

Spiritus saponatus. **Seifengeist.** Die Seifenauflösung dient als Reagens auf die meisten freien Säuren, wodurch die Seife zerlegt und die Fettsäuren ausgeschieden werden. Ferner zeigt sie die Gegenwart aller alkalischerdigen, erdigen und Metallsalze an, indem durch dieselben unlösliche Verbindungen gebildet werden.

Stannum muriaticum oxydulat. **Zinnchlorür** (s. den Artikel Stannum). Dieses Reagens wirkt theils durch seine vorzügliche Affinität zum Sauerstoff und zu Salzbildnern als Reduktionsmittel für andere Substanzen, und theils durch die Eigenschaft des Zinns, mit noch einem andern Metall und Sauerstoff zugleich eigenthümliche Verbindungen einzugehen. Für das Gold ist es, nächst dem salpetersauren Queckſilberoxydul, das empfindlichste Reagens, welches aus seinen Auflösungen mit Purpurfarbe durch dasselbe gefällt wird (s. 1. B. S. 595). Bei 100,000facher Verdünnung des Goldchlorids kommt noch eine bräunliche Färbung der Flüssigkeit hervor. Auch Platinsolution wird von dem Zinnchlorür aus dem Hellgelben ins Blutrothe umgeändert, welche Färbung noch bei 10,000facher Verdünnung merklich ist. Sehr ausgezeichnet ist ferner die Wirkung dieses Reagens auf ätzenden Queckſilbersublimat (1. B. S. 583), welcher von einer geringen Menge weiß, von einer größern grau als metallisches Queckſilber gefällt wird. Sal-

Digitized by Google

petersaure Queckſilberoxydullöſung wird dadurch grau, ſalpetersaure Queckſilberoxydlöſung weiß gefällt. Bei Analyſen vegetabiliſcher Körper dient das Zinnchlorür um den Gerbſtoff und verſchiedene Farbſtoffe zu fällen, welche mit dem Zinnoxydul unauflösliche Verbindungen eingehen.

Nach Buchner's Erfahrungen (Lehrbuch der analytiſchen Chemie ꝛc. S. 145) iſt aber das metalliſche Zinn dem Zinnchlorür als Reagens auf Gold vorzuziehen. Legt man in die auch ſehr verdünnte Goldſolution einen Zinnſtreifen, ſo bildet ſich nach einiger Zeit um denſelben eine purpurfarbene Wolke, und ſpäter ein eben ſolcher Niederſchlag. Bei geringerer Verdünnung der Goldauflöſung entſteht augenblicklich ein reichlicher ſchwarzer Niederſchlag. Das Zinnchlorür wird beim Einfluß der Luft bald unzuverläßig, was beim metalliſchen Zinn nie der Fall iſt.

Tartarus stibiatus (1. B. S. 270). Die Auflöſung des Brechweinſteins kann als Reagens auf Schwefelwaſſerſtoff angewendet werden; ſie wird von demſelben in orangerothen Flocken gefällt. Da der Brechweinſtein von den ſtärkern Mineralſäuren weiß gefällt wird, ſo bedient man ſich der Auflöſung deſſelben zur Prüfung des Eſſigs auf Schwefelſäure (1. B. S. 5). Gerbſtoff und einige Farbſtoffe, z. B. Chinaroth, werden von der Brechweinſteinlöſung gefällt, ſie iſt daher ein Prüfungsmittel der Chinaabkochung, um den Gehalt an jenen Stoffen auszumitteln.

Tinctura Gallarum. Galläpfeltinktur. Man digerirt einen Theil gepulverter Galläpfel bei ohngefähr 30—40° Wärme in 8 Theilen verdünntem Alkohol 24 Stunden lang. Nach dem Auspreſſen des Gemenges wird die Flüſſigkeit klar filtrirt und in einem verſchloſſenen Gefäße aufbewahrt. Für manche Fälle iſt es nöthig, ſich ſtatt des weingeiſtigen Auszugs auf ähnliche Weiſe ein wäſſeriges Galläpfel-Infuſum zu bereiten. Der wirkſame Beſtandtheil in der Galläpfeltinktur iſt der Gerbſtoff, nebſt dieſem enthält ſie aber auch Gallusſäure und einige andere indifferente Stoffe mehr. Der vorzüglichſte Gebrauch der Galläpfeltinktur iſt zur Entdeckung einiger Metalle, beſonders des Eiſens und Titans. An Empfindlichkeit für die Eiſenſalze übertrifft ſie das Kaliumeiſencyanür. Die Eiſenoxydulſalze, z. B. das in den Mineralwaſſern mittelſt Kohlenſäure aufgelöſte kohlenſaure Eiſen, erleiden auf Zuſatz von Galläpfeltinktur anfangs keine ſichtbare Veränderung, bald aber entſteht durch Einwirkung der Luft in der Flüſſigkeit Eiſenoxyd-Oxydul und dieſelbe färbt ſich nun purpurroth, endlich, bei nicht zu geringer Quantität des Eiſenſalzes, dunkelblau. Ein Gran kohlenſaures Eiſenoxydul in 400,000 Th. mit Kohlenſäure geſättigten Waſſers aufgelöſt, zeigt, mit Galläpfeltinktur verſetzt, noch eine ſchwache Purpurfarbe. Eiſenoxyd-Oxydulſalze, ſo wie auch die Eiſenoxyd- und Chlorid-Solutionen, werden ſogleich mit ſchwarzblauer Farbe gefällt. Enthalten jedoch die Eiſenoxydſalze freie Säuren, ſo erfolgt durch Galläpfeltinktur keine Reaction, daher verſchwindet der Niederſchlag oder die blaue Färbung ſogleich wieder, ſobald man der Flüſſigkeit eine der ſtärkern Säuren zuſetzt. Iſt eine eiſenhaltige Flüſſigkeit ſauer, ſo muß man vor Anwendung des Reagens den Säure-Überſchuß auf

Digitized by Google

irgend eine Weise entfernen. Ein Überschuß der Auflösung der Eisenoxydsalze verhindert auch die Entstehung des Niederschlags, und macht die Farbe aus dem Blauen in das Olivengrüne übergehen. Die Galläpfeltinktur zeigt das Eisen in Fällen an, wo das Blutlaugensalz ohne Reaction darauf ist, z. B. in der Auflösung des neutralen weinsteinsauren Eisens. Nächst dem Eisen wird das Titan selbst bei großer Verdünnung seiner Auflösung mit orangerother Farbe niedergeschlagen. Bei einem Eisengehalt fällt der Niederschlag fast blutroth aus. Die meisten übrigen Metalloxyde werden gleichfalls von der Galläpfeltinktur gefällt, allein diese Präcipitate sind sehr variabel und wenig charakteristisch, denn es kommt dabei sehr viel auf die Oxydationsstufe, das Auflösungsmittel und andere Nebenumstände an. Auf manche Salze mit erdiger Grundlage äußert die Galläpfeltinktur ebenfalls zerlegenden Einfluß; so schlägt sie namentlich die essigsaure Alaunerde, essigsaure Kalkerde und essigsaure Barylerde, so wie die Chloride dieser Erden schmutzigweiß nieder.

Die Galläpfeltinktur fällt auch mehrere organische Substanzen, vorzüglich Leim, Eiweiß, Stärkmehl und die meisten Alkaloide.

II. Zu den Reagentien auf trocknem Wege zählen wir (s. Buchner's Lehrbuch der analytischen Chemie S. 210) folgende:

1.) Die Holzkohle, am besten die aus Fichtenholz dargestellte. Man gebraucht sie bei Löthrohrversuchen a.) als Unterlage, da sie ein schlechter Wärmeleiter ist, b.) als porösen Körper, welcher leicht schmelzbare Substanzen, z. B. kohlensaure fixe Alkalien, in sich einsaugt, und die weniger schmelzbaren oder unschmelzbaren Gemengtheile eines Körpers auf seiner Oberfläche zurückläßt, c.) als Desoxydationsmittel für Metalloxyde und für schwefelsaure Salze. Letztere verwandeln sich in der Reduktionsflamme in Schwefelverbindungen, die, mit verdünnten Säuren übergossen, Schwefelwasserstoffgas entwickeln.

2.) Borax. Derselbe dient im verglasten Zustande (1. B. S. 48) zu Löthrohrversuchen als flußbeförderndes und auflösendes Mittel, indem er sich mit Oxyden und Salzen zu mehrfach zusammengesetzten Verbindungen zusammenschmelzen läßt. Mehrere derselben zeigen besondere Farben; so gibt Eisenoxyd mit Boraxglas in der Oxydationsflamme ein dunkelrothes, beim Abkühlen blaß und gelblich werdendes Glas, dagegen in der Reduktionsflamme dasselbe bouteillengrün erscheint. Kupferoxyd färbt das Boraxglas in der Oxydationsflamme grün und klar, in der Reduktionsflamme aber zinnoberroth und unklar. Silberoxyd und Wismuthoxyd reduziren sich sehr leicht, besonders in der Reduktionsflamme, und machen das Boraxglas grau und spröde. Der calcinirte Borax dient endlich auch dazu, um das schwefligsaure Gas von andern Gasarten, namentlich von dem kohlensauren Gas, zu scheiden, indem ersteres von dem entwässerten Borax über Quecksilber schnell entfärbt wird. Jedoch werden auch noch einige andere gasförmige Säuren, wie Salzsäure, Flußsäure, Schwefelwasserstoffgas ꝛc., vom calcinirten Borax absorbirt.

Die Boraxsäure (1. B. S. 46) zeigt beim Schmelzen dieselben auflösenden Kräfte auf Salze und Metalloxyde wie der Borax, kann daher auf

Digitized by Google

ähnliche Weise wie dieser zu Löthrohrversuchen Anwendung finden. Als Unterscheidungsmittel des Gelbs der Kurkuma von dem Gelb der Rhabarber kann die Borarsäure ebenfalls dienen. Die Auflösung derselben in Alkohol färbt nemlich die Kurkuma braunroth, und läßt Rhabarber unverändert.

3.) Phosphorsaures Ammoniak-Natrum. Da dieses Salz, welches auch die Namen Harnsalz, mikrokosmisches Salz führt, vor dem Löthrohr seinen Ammoniakgehalt verliert und sich in saures phosphorsaures Natrum verwandelt, das, zu einem durchsichtigen Glase schmelzend, gleich dem Borarglase erdige und metallische Salzbasen auflöst, so bedient man sich desselben wie des Borarglases zu Löthrohrversuchen. Aus den dabei obwaltenden Erscheinungen, da nehmlich die entstehenden Farbenveränderungen, wodurch sich die meisten Metalloxyde auszeichnen, so ziemlich den mit Borax erzeugten ähnlich sind, läßt sich auf die Natur der mit dem sauren phosphors. Natrum geschmolzenen Substanzen schließen.

c.) Einfach kohlensaures Natrum. Für Versuche auf trocknem Wege ist das von seinem Krystallwasser befreite Salz (1. B. S. 96) anzuwenden. Man bedient sich desselben als Fluß- und Zersetzungsmittel, vorzüglich zur Auflösung der Kieselerde und zur Unterscheidung derselben von andern Erden, indem die reine Kieselerde am Platindrahte in der Reductionsflamme zu einem klaren ungefärbten Glase zusammenschmilzt, welches auch nach dem Erkalten klar bleibt. Dasselbe ist auch der Fall mit Kieselkalk und Kieselmagnesia mit Überschuß von Kieselerde; aber die meisten übrigen Silicate, vorzüglich der Alaunerde und der meisten Metalloxyde, schmelzen mit Natrum nur zu einer trüben Masse. Die reine Alaunerde und die Aluminate, eben so die übrigen Erden geben mit Natrum gleichfalls kein klares Glas. Ferner wendet man das Natrum zum Aufschließen derjenigen Silicate an, welche den Säuren widerstehen, so wie zur Auflösung und Erkennung einiger Metalloxyde vor dem Löthrohr, wohin z. B. das Manganoxyd gehört, welches in einer ganz geringen Menge dem Natrum eine blaugrüne Farbe ertheilt. Kupferoxyd wird mit Natrum auf Platindrath zu einem klaren grünen Glase aufgelöst, das aber beim Erkalten seine Farbe und Durchsichtigkeit verliert. Unter Mitwirkung von Kohle dient das Natrum auch zur Zersetzung der Metallsalze und Reduktion der Metalle. Es wirkt dabei nicht allein dadurch, daß es sich mit der Säure verbindet und das Metalloxyd der desoxydirenden Einwirkung der Kohle preisgibt, sondern, wenn es in einigem Überschuß genommen wird, höchst wahrscheinlich auch dadurch, daß es durch die Kohle selbst eine anfangende Desoxydation erleidet und sich dann wieder mit dem Sauerstoff des Metalloxyds sättigt, welches damit in Berührung kommt. Enthält das Metalloxyd zugleich eine Substanz, welche das Schmelzen und die Reduktion erschwert, so ist es gut, wenn man nebst Soda zugleich Borax als Flußmittel anwendet.

Der schwarze Fluß (1. B. S. 159) leistet als Reduktionsmittel für Metalloxyde und Salze in allen Fällen, wo man mit größern Quantitäten

Digitized by Google

im Schmelztiegel arbeitet, dieselben Dienste wie bei Versuchen im Kleinen das kohlensaure Natrum auf der Kohle.

d.) Salpeter. Er ist auf trocknem Wege ein Oxydationsmittel für Schwefelmetalle, die er in schwefelsaure Salze verwandelt, ferner für Metalle, die er in Oxyde umändert, so wie für Oxydule, die er auf die höchste Oxydationsstufe bringt. Dann dient er auch zur Verbrennung des Kohlenstoffs und Bestimmung seiner Menge, wo er ohne Wasserstoff mit einem fixen Bestandtheil, wie im Graphit mit Eisen, in der Kohlenblende mit Kieselerde verbunden ist, kann auch, wie alle Kalisalze, als Reagens auf Weinsteinsäure angewendet werden.

Das salpetersaure Ammoniak (1. B. S. 154) verdient dem Salpeter als Verbrennungsmittel organischer Körper in den Fällen vorgezogen zu werden, wo man kein Kali in den Rückstand bringen will. Es verpufft mit allen animalischen und vegetabilischen Säuren und Alkaloiden ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Es ist auch ein vortreffliches Mittel, schwer einzuäschernde Kohle, wie diejenige ist, welche aus thierischen Körpern, die viel Stickstoff und Phosphor enthalten, zu verbrennen. Man zerreibt die Kohle zu Pulver, vermengt sie mit dem 3 bis 4fachen Gewicht salpetersaurem Ammoniak und verpufft das Gemeng in kleinen Antheilen in einem glühenden Platintiegel.

e.) Chlorsaures Kali (1. B. S. 521). Es wird wie der Salpeter angewendet, ist aber ein weit kräftigeres Oxydationsmittel als dieser. Da das chlorsaure Kali beim Zusammenreiben mit brennbaren Stoffen öfters detonirt, so muß man bei der Handhabung desselben alle mögliche Vorsicht anwenden, auch das Gemenge aus diesem Salz mit einem verbrennlichen Körper nur in kleinen Antheilen in den erhitzten Porcellantiegel (nicht Platintiegel) eintragen. Zur Elementar-Analyse der unmittelbaren Bestandtheile organischer Körper wird dem chlorsauren Kali jetzt das Kupferoxyd vorgezogen.

Flußspath (1. B. S. 801). Ist der Flußspath frei von Kieselerde, so wird derselbe, im gepulverten Zustande im Silbertiegel mit Flußsäure übergossen, sich nicht erwärmen, welches aber der Fall ist, wenn er Kieselerde enthält. Obwohl der Flußspath nur bei starker Glühhitze zu Glas schmilzt, so erleichtert er doch das Schmelzen anderer strengflüssigen Substanzen sehr und wird dieser Eigenschaft wegen als Zuschlag beim Schmelzen der Erze verwendet. Bei Löthrohrproben gebraucht man den Flußspath um Lithion und Borarsäure in Mineralien aufzufinden. 1 Theil des zu untersuchenden Minerals wird mit 1 Theil Flußspath und 4½ Theilen saurem schwefelsauren Kali nebst etwas Wasser gemengt und das Gemeng auf Platindrath in der Reduktionsflamme bis zum Schmelzen erhitzt. Ist Lithion vorhanden, so wird die äußere Löthrohrflamme purpurroth; bei Anwesenheit von Borarsäure dagegen grün. Auch gibt der Flußspath mit Gyps ein schmelzbares Doppelsalz, welches vor dem Löthrohr zu einer klaren farblosen Glasperle schmilzt, die beim Erkalten zu einem milchweißen Email erstarrt.

Digitized by Google

Kupferoxyd (1. B. S. 612). Das Kupferoxyd gibt in Berührung mit organischen Substanzen bei mäßiger Glühhitze seinen Sauerstoff an den Kohlenstoff und Wasserstoff derselben ab, um Kohlensäure und Wasser zu erzeugen, wobei das Kupfer in den metallischen Zustand zurückgeht. Es wird daher zu Elementar-Analysen organischer Körper angewendet, um aus der erzeugten Kohlensäure den Kohlenstoff, so wie aus dem Wasser den Wasserstoff zu berechnen.

Eisen. Zu Löthrohrversuchen dient mäßig feiner Klavierdraht, wovon man kurze Stückchen abschneidet. Es scheidet aus den Flüssen Blei, Kupfer, Nickel und Antimon aus, welche Metalle sich auf dem Eisendraht reguliniſch absetzen. Zur Entdeckung der Phosphorsäure wird es auch nach **Berzelius** angewendet. Wird nehmlich Phosphorsäure oder irgend ein Phosphat mit Borax vor dem Löthrohr geschmolzen, dann ein Stückchen Eisendraht hineingesteckt, und das Ganze einer guten Reduktionsflamme ausgesetzt, so bildet sich Phosphoreisen, welches im Flusse zu einer weißen, spröden, metallischen Kugel schmilzt.

Zinn. Es wirkt auf trocknem Wege, so wie auf dem nassen reduzirend auf Metalloxyde. Es dient daher bei Löthrohrversuchen das in Glasflüssen befindliche Oxyd in Oxydul zu verwandeln. Zu diesem Zweck berührt man die mit Borax zu einer Glaskugel geschmolzene, noch glühend heiße Probe mit einem Stanniolröllchen, wo etwas Zinn abschmelzend sich an die Glaskugel hängt, und nun die Probe noch einmal auf kurze Zeit in die Reduktionsflamme gebracht werden muß.

Resinae. Harze.

Die **Harze** sind eine zahlreiche Familie von Naturkörpern, welche vorzüglich im Pflanzenreich, selten im Thierreich oder Mineralreich vorkommen. Sie finden sich fast blos in perennirenden Pflanzen, besonders im Holze und der Rinde sehr vieler Bäume, in der Wurzel, in den Blättern und in den Samenbehältern. Ihre Anzahl ist daher sehr groß; wir können aber hier nur die näher betrachten, welche in der Pharmacie eine Anwendung gefunden haben. Meistens kommen sie mit ätherischem Oel verbunden vor. Viele Harze fließen aus Bäumen oder Sträuchern als dicke, zähe Säfte entweder von selbst durch zufällig vorhandene Öffnungen oder durch Einschnitte, die man absichtlich durch die Rinde bis in das Holz macht, aus, und erhärten dann an der Luft theils durch Verdunsten des flüchtigen Öls, theils durch Umwandlung desselben in Harz. Durch Aufnahme von Sauerstoff gehen nämlich die ätherischen Öle zuerst in ein Gemisch von Öl und Harz (Balsame), dann in immer reineres Harz über, bis sie zuletzt ganz erhärten. Dabei entwickeln die ätherischen Öle allmählig Kohlensäure und Wasserstoffgas, und Wasser und eine Säure werden gebildet. Eben so verwandeln sich die austrocknenden fetten Öle beim Austrocknen an der Luft in harzartige Substanzen und bei der trocknen Destillation der meisten organischen Verbindungen

Digitized by Google

geht meist ein mit Harz beladenes brenzliches Öl über. Mittelst Salpetersäure, Chlor und Jod erleiden die ätherischen Öle ähnliche Umwandlung in Harz, doch scheint hier die angewandte Substanz immer mit in die Verbindung einzugehen. Überhaupt sind auch die natürlichen Harze in der Regel nicht reine, einfach organische Produkte, sondern Gemenge von mehren Harzen, und müssen auch erst von Wasser, ätherischem Öl, den anhängenden Säuren u. s. w. befreit werden. Dieß geschieht durch Abziehen des ätherischen Öls mittelst Destillation mit Wasser und Auswaschen des Rückstandes mit kaltem oder heißem Wasser. Aus andern Gemischen, Wurzeln, Rinden, Hölzern ꝛc. zieht man die Harze durch heißen Alkohol oder Äther aus, versetzt die Auflösung, nachdem man sie von dem beim Erkalten etwa ausgeschiedenen Wachs befreit hat, mit Wasser, destillirt den Alkohol ab und wäscht das zurückbleibende Harz mit kochendem Wasser sorgfältig aus.

Die Harze, welche man früher besonders mit dem Gummi zusammengeworfen hatte, karakterisiren sich vorzüglich durch ihre Unauflöslichkeit in Wasser, Auflöslichkeit in Alkohol und Kalilauge, Schmelzbarkeit in der Wärme, leichte Entzündlichkeit und ihre ohne gleichzeitige Zersetzung nicht mögliche Verflüchtigung. Im Übrigen unterscheiden sich die einzelnen Harze mehr oder weniger von einander.

Im Allgemeinen sind die Harze bei gewöhnlicher Temperatur fest, im reinsten Zustande farblos oder höchstens etwas gelblich oder bräunlich gefärbt, durchsichtig oder durchscheinend, auch zuweilen krystallisirbar, im gewöhnlichen Zustande aber unkrystallisirbar. Sie scheinen sämmtlich geruchlos zu seyn, wenn sie aber einen Geruch besitzen, so rührt derselbe meistens von anhängendem ätherischen Öl her. Die meisten Harze sind auch geschmacklos, doch haben manche einen bittern oder scharfen Geschmack, und es scheint, daß sie diesen Geschmack einem bittern Princip, einem flüchtigen Öl oder einer scharfen Säure verdanken, die so fest mit dem Harz verbunden sind, daß sie noch nicht völlig davon haben getrennt werden können. Sie haben meist ein etwas größeres sp. G. als das Wasser, sind hart und brüchig (mehrere jedoch schmierig) und Nichtleiter der Elektrizität, nehmen aber durch Reiben mit den meisten Körpern starke negative Elektrizität an; bleiben an der Luft unverändert. Manches Harz, z. B. Copal, längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in einer größern Oberfläche der Luft dargeboten, erleidet aber in seinen Eigenschaften und chemischen Verhältnissen eine Änderung. Setzt man sie der Wärme aus, so schmelzen sie leicht zu einer zähen, fadenziehenden Masse, deren Consistenz die des geschmolzenen Fettes übertrifft; bei höherer Temperatur entzünden sie sich, an der Luft mit gelber oder gelbrother lebhafter Flamme verbrennend, dabei viel Ruß absetzend, und liefern in starker Hitze in verschlossenen Gefäßen die gewöhnlichen Produkte der trocknen Destillation stickstofffreier Substanzen, besonders aber viel Kohlenwasserstoff, dabei nur wenig lockere glänzende Kohle hinterlassend.

Obwohl die Harze sowohl in kaltem, als warmen Wasser unauflöslich sind, (nur die bitter und scharf schmeckenden Harze scheinen etwas wenig in W. auflöslich zu seyn), so kann doch manches Harz mit Wasser ein Hy-

Digitized by Google

drat von geringerer Härte und größerer Klebrigkeit erzeugen. Die meisten Harze lösen sich schon in kaltem Alkohol leicht auf; nur wenige sind in heißem Alkohol schwer löslich oder unlöslich. Diese Auflösungen röthen zum Theil Lakmus, ohne daß sich in dem Harz eine besondere Säure nachweisen läßt; sie werden durch Wasser milchig, durch Mineralsäuren sehr vollständig gefällt. Durch Verdampfung an der Luft lassen sie das Harz unverändert zurück. Die in kaltem Alkohol unlöslichen Harze nennt Unverdorben Unterharze; sie krystallisiren gewöhnlich aus ihrer heißen alkoholischen Lösung. Viele Harze lösen sich auch in Äther, den Naphthaarten, in flüchtigen und fetten Ölen auf. Die in Äther löslichen Harze heißen Halbharze. Erhitzte Salpetersäure löst die Harze unter Salpetergasentwicklung mit braungelber Farbe auf, und verwandelt sie gewöhnlich in Kohlenstickstoffsäure oder in Sauerkleesäure. Vitriolöl löst in der Hitze das Harz unter Zersetzung auf. Mit Schwefel lassen sich die meisten Harze zusammenschmelzen, mit Phosphor jedoch nur schwierig; auch lösen sich die meisten in Schwefelkohlenstoff zu schnell trocknenden Firnissen auf. Gegen Basen verhalten sich mehrere Harze wie schwache Säuren, sich mit denselben zu salzartigen Körpern verbindend, von welchen die mit alkalischer Grundlage in Wasser auflöslich sind. Das Harz wird bei seiner Vereinigung mit einem basischen Oxyde nicht zersetzt, sondern spielt als Ganzes die Rolle einer Säure. Wird nach Berzelius Harz im Überschuß mit einer sehr concentrirten Auflösung von Ätzkalihydrat digerirt, so löst es sich auf; und wird die Auflösung dann verdünnt und filtrirt, so erhält man eine völlig gesättigte Verbindung, nachdem ein von dem neutralen harzsauren Alkali aufgelöster Überschuß ausgefällt worden ist. Mit einer verdünnten Kalilauge gelingt es selten, die Auflösung neutral zu bekommen. Gepulvertes Harz, über Quecksilber in Ammoniakgas gebracht, absorbirt das Gas, bis sich eine neutrale Verbindung gebildet hat, die dann theils in Wasser auflöslich theils darin unauflöslich ist. Die Hydrate der alkalischen Erden verbinden sich ebenfalls mit den Harzen zu salzartigen, im Wasser mehrentheils schwer löslichen Verbindungen, und die eigentlichen Erden und Metalloxyde geben vermittelst doppelter Zersetzung (nehmlich durch Vermischung eines in Wasser aufgelösten harzsauren Alkalis mit einer Erd- oder Metalloxydsalz-Auflösung) in Wasser unauflösliche, aber meist in Alkohol, Äther und flüchtigen Ölen auflösliche Salze. Einige Metallsalze, wie z. B. essigsaures Bleioxyd und Zinnchlorid, in Alkohol aufgelöst und mit einer Harzauflösung in Alkohol vermischt, schlagen Verbindungen des Harzes mit dem Metalloxyde nieder. Alle diese Salze werden auf nassem Wege von stärkern Säuren zersetzt, indem diese die Base aufnehmen und das Harz abscheiden. Wird das Harz aus der Auflösung des Kalisalzes gefällt, so erhält man es als eine weiße, bisweilen pulverförmige Masse, die nach dem Auswaschen und Trocknen bei + 80° R. ein Harzhydrat darstellt, aus welchem durch Schmelzen das Wasser ausgetrieben und das Harz mit seinen ursprünglichen Eigenschaften wieder erhalten wird. Einige Harze verbinden sich jedoch nicht mit Basen und sind in Ätzlauge unlöslich. Andere lösen sich sehr

Digitized by Google

leicht in der wässerigen Auflösung des Borax. Der aus einer Harzauflösung mittelst Bleizucker gefällte Präcipitat schmilzt erst im Augenblick, wo er sich verkohlt, und hinterläßt, in verschlossenen Gefäßen erhitzt, metallisches Blei.

Nach Unverdorben zerfallen die Harze in 2 Hauptklassen, die der indifferenten und die der electronegativen oder wirklich sauren, welche letztere mit dem Namen harziger Säuren bezeichnet werden können.

Die letztern verbinden sich zum Theil sehr leicht mit Ammoniak, lösen sich als Ammoniakharze leicht in Wasser und werden durch ¼ Minute anhaltendes Sieden nicht gefällt. Beim Eindicken der Flüssigkeit zersetzen sie sich nur zum Theil und lagern sich oft als basische Harzammoniakverbindungen pulverförmig ab. Andere sauer reagirende Harze verbinden sich mit dem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, bilden aber in Wasser schwerlösliche Ammoniakverbindungen und zersetzen das in Alkohol gelöste essigsaure Kupferoxyd, wenn man dieses in eine alkoholische Lösung des Harzes tröpfelt. Durch starkes ½ Stunde langes Sieden zersetzt sich die Ammoniakverbindung; das reine Harz schlägt sich nieder, das Ammoniak entweicht, und nur eine Spur von Harz-Ammoniak bleibt gelöst. Noch andere Harze verbinden sich nicht mit dem wässerigen Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, treiben auch, wenn sie in Alkohol gelöst sind, die Essigsäure aus der alkoholischen essigsauren Kupferverbindung gewöhnlich nicht aus. Die Harze der 2 ersten Abtheilungen gehen in einander über und trennen sich nicht scharf. Auch gibt es Fälle, wo Harze, ihrem Verhalten zum Ammoniak nach, zur ersten Abtheilung gehören, im Übrigen aber zur 2ten gerechnet werden müssen.

Die Harze bestehen sämmtlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Einige krystallisirbare, reine Harze sind bereits so zusammengesetzt gefunden worden, daß sie verschiedene Oxydationsstufen desselben Radikals = (10 Kohlenstoff, 16 Wasserstoff) = Camphogen zu seyn scheinen.

Die gewöhnlichste Eintheilung der Harze wird auf ihre Consistenz gegründet, wonach man Hartharze und Weichharze (Balsamharze) unterscheidet.

Die Hartharze sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und brüchig, von muschligem, fettglänzenden Bruch, entweder in Alkohol und Äther leicht löslich, oder leicht löslich in Alkohol und unlöslich in kaltem Äther, oder schwer löslich in Alkohol. Hinsichtlich des Geschmacks unterscheiden sich diese a.) als geschmacklose, b.) bitterschmeckende, c.) scharfschmeckende Harze.

Die officinellen Hartharze sind keine einfachen reinen Harze, sondern Gemenge oder Gemische aus mehreren harten, nicht selten isomerischen Harzen, öfters auch mit geringen Mengen flüchtiger Öle ꝛc. verbunden.

Hartharze.

A. In Alkohol leicht lösliche

a. geschmacklose Hartharze.

Harze der Pinus-Arten. Diese sind nach der Gewinnungs- und Pinus-Art verschieden, bestehen aus verschiedenen isomerischen Harzen und führen verschiedene Namen.

Digitized by Google

Gemeines Harz oder Fichtenharz (Resina Pini) wird dasjenige genannt, welches entweder von selbst oder nach gemachten Einschnitten aus den Bäumen unserer Nadelhölzer (Pinus sylvestris, picea, Abies etc.) ausfließt und an der Luft erhärtet. Es ist weiß, durchscheinend und mit vielen Unreinigkeiten vermengt. Schmilzt man es bei gelinder Wärme, so verflüchtigt sich das noch anhängende Öl, das Harz bräunt sich und gibt jetzt nach dem Auspressen das gelbe Pech, welches man auch als Rückstand erhält, wenn man den durch langsames Schwelen aus dem harzreichen Fichtenholz anfangs erhaltenen wenig gefärbten Theer der Destillation unterwirft. Das schwarze Pech, Schiffpech, Schusterpech wird entweder aus sehr harzigem Holz sogleich bei der Destillation erhalten, oder am öftersten dadurch, daß man den Theer unter beständigem Umrühren so lange über dem Feuer hält, bis er die gehörige Consistenz des Peches hat. Das Burgundische Pech (Pix burgundica) wird aus Harz bereitet, welches man mit etwas Wasser im Kessel zergehen läßt, es in einen Filtrirsack gießt und auspreßt. Es hat eine gelbliche Farbe und den Geruch und Geschmack des Terpentins. Diese verschiedenen Pecharten sind in der Kälte brüchig, erweichen aber in der warmen Hand, lassen sich kneten und in lange Fäden ziehen, sind ohne Geschmack und von schwachem, balsamischen Geruch, mit Ausnahme des Schiffpechs, das empyreumatisch riecht und stark klebend ist. Sie sind Gemische von mehreren Harzen mit den weniger flüchtigen Stoffen der trocknen Destillation.

Aus den Terpentinarten (natürlichen Balsamen der Pinus-Arten s. unten Terpentin) bleibt nach Abscheidung des Öls durch Destillation mit Wasser das Harz des Terpentins zurück, dem noch etwas Wasser und Öl anklebt. Es ist eine weißgelbe, durchscheinende, geschmack- und geruchlose, in der Kälte spröde, leicht pulverisirbare, in der Hitze leicht schmelzende Masse von strahligem Bruch, die Terebinthina cocta genannt wird. Hält man Tereb. coct. für sich so lange über dem Feuer, bis alles Wasser und Öl verjagt ist und das Harz durchsichtig erscheint, auch allen Terpentingeruch verloren hat, so erhält man das Geigenharz (Colophonium). Gießt man aber binnen dem Schmelzen und Kochen kaltes Wasser allmählig zu, und läßt es so lange über dem Feuer stehen, bis es die Farbe des gelben Wachses hat, worauf man es durchseiht, so entsteht das weiße Harz (Resina alba), welches zwar einen schwachen Terpentingeruch, aber keinen Geschmack besitzt.

Das Colophonium ist in größern Stücken dunkelbraun oder gelb, undurchsichtig, in dünnen Stücken und Splittern rothgelb und durchscheinend, glasglänzend, von flachmuschligem Bruch, spröde, von weißgelblichem Strich, ohne merklichen Geruch und Geschmack, von 1,68 spec. Gew., bei 69° zähe, bei noch stärkerer Hitze sich mit Blasen füllend, und bei 135° C. ganz flüssig werdend. In diesem geschmolzenen Zustande läßt es sich wie Seifenwasser zu Blasen ausdehnen. Auf glühende Kohlen geworfen verbreitet es einen starken Rauch; es löst sich vollkommen in Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen, so wie nach Lampadius in Schwefelkohlenstoff auf, und gibt

Digitized by Google

mit Talg eine Verbindung, die leichter als Talg schmilzt. In Steinöl löst es sich nicht ganz auf. Durch wiederholtes Abziehen von Salpetersäure über das Colophon verwandelt es sich in künstlichen Gerbstoff. Im gepulverten Zustande absorbirt es schwefligsaures Gas, welches es aber beim Auflösen in Alkohol wieder entweichen läßt. Von den Ätzalkalien wird es ohne Zersetzung aufgenommen; die concentrirte Auflösung wird aber durch Ätzlauge und andere Salze gefällt (s. unten pininsaures Kali). Wird es einer so starken Hitze ausgesetzt, daß es eine anfangende Zersetzung erfährt, so ist es dann nicht mehr völlig, weder in Alkohol noch Kalilauge, löslich. In der trocknen Destillation liefert es die gewöhnlichen Produkte der organischen stickstofffreien Stoffe. Blanchet und Sell (Ann. d. Ph. VI. 259) haben durch die Analyse gefunden, daß das Colophonium als das Oxyd des Terpentinöls anzusehen sey; es besteht nehmlich aus 10 At. Kohlenstoff, 16 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff. Da aber das Colophon nach Unverdorben aus 2 Harzen besteht, von denen das eine (von Berzel. Betaharz, von Unverdorben aber Silvinsäure genannt) in krystallisirtem Zustande dargestellt werden kann, das andere (das Alphaharz, von Unverdorb. mit dem Namen Pininsäure bezeichnet) nicht krystallinisch ist, so muß man das Colophonium als eine Mengung zweier isomerischen Harze (entsprechend den isomerischen Bestandtheilen des Terpentinöls s. 2. B. 226) ansehen. Das Colophon enthält aber ausser den beiden eben genannten Harzen im ungereinigten Zustande noch eine kleine Menge eines im Steinöl unlöslichen Harzes, etwas flüchtiges Öl, Bitterstoff und etwas Weniges von einer beim Schmelzen des Colophons erzeugten eigenthümlichen Säure (Colophonsäure), nebst brenzlichem Öl und Colophonbrandsäure.

Die Harze des Colophons, als Säuren betrachtet, unterscheiden sich von den meisten organischen Säuren durch den Mangel an Krystallwasser, und eben dadurch auch insbesondere von den Fettsäuren, die bekanntlich Wasser enthalten, während bei der Verbindung der Harze mit Basen beide in ihrer Zusammensetzung nicht verändert werden.

Das Alphaharz (Pininsäure), welches den Hauptbestandtheil des Colophons ausmacht, wird abgesondert dargestellt, wenn man den gekochten Terpentin (Terebinthina cocta) oder das Colophon in 65procentigem Alkohol auflöst, die Auflösung mit einer alkoholigen Lösung des essigsauren Kupferoxyds präcipitirt, das niedergefallene pininsaure Salz auf dem Filter mit absolutem Alkohol aussüßt, es in salzsäurehaltigem Alkohol auflöst und daraus durch Zusatz von halb so vielem Wasser die Pininsäure niederschlägt, die man durch Sieden mit Wasser vom anhängenden Alkohol befreit. Die Pininsäure erscheint als eine farblose, durchsichtige, harzartige, leicht schmelzbare, schwach bitter schmeckende Masse, die sich wie das Colophon in der Wärme in Fäden ziehen läßt, im frisch gefällten Zustande und blos an der Luft getrocknet 13 PC. Wasser zurückbehält, welches aber beim Erhitzen entweicht. Sie ist in allen den Flüssigkeiten löslich, welche das Colophon auflösen. Die in Alkohol gelöste Pininsäure, der Luft ausgesetzt, verwandelt sich in 2 Harze,

Digitized by Google

von denen das eine nicht in Steinöl löslich ist. Beim Schmelzen unter Zutritt der Luft erfährt die Pininsäure eine Zersetzung, wird brauner, dickflüssig und verwandelt sich in eine neue Säure (Colophons.).

Die Pininsäure vereinigt sich mit den Salzbasen zu eigenthümlichen Salzen. Überschüssige Pininsäure treibt beim Erhitzen aus wässerigem kohlensauren Kali die Kohlensäure aus. Die in Äther gelöste Pininsäure zerlegt das kohlensaure Kali langsam, beim Kochen aber schnell, damit pininsaures Kali bildend, das man auch, wiewohl nicht rein, durch Sättigung einer Kalilauge mit Colophonium, Abdampfen der Auflösung zur Trockne darstellen kann. Es ist fast farblos (das mit Colophon bereitete besitzt aber eine braune Farbe), spröde, harzähnlich, löst sich, wiewohl langsam, in Wasser und wird aus seiner concentrirten wässerigen Auflösung durch Ätzkalilauge, kohlensaures Kali, Kochsalz u. a. Salze mehr, die der Auflösung das Wasser entziehen, gefällt. Es löst sich auch in Alkohol und Äther, aber nicht in Terpentinöl oder Olivenöl. Die übrigen nicht alkalischen pininsauren Salze werden vermöge doppelter Zersetzung erhalten, indem man neutrale Salze mit einer wässerigen Auflösung des reinen pinins. Kalis im Überschuß vermischt und siedet.

Das Betaharz des Colophons, die Silvinsäure, die auch im weißen Harz enthalten ist, wird für sich dargestellt, wenn man dieses Harz oder das Colophonium mit 65 procentigem kalten Alkohol übergießt, welcher die Pininsäure aufnimmt und das Betaharz, die Silvinsäure, mit einer geringen Menge Pininsäure verunreinigt, zurückläßt. Man löst jetzt diesen Rückstand in 2 Theilen kochendem Alkohol von der angegebenen Stärke auf, filtrirt die Auflösung und läßt dieselbe erkalten. Die Silvinsäure (Betaharz) krystallisirt in ungefärbten, 4seitigen, tafelförmigen Säulen, öfter aber in undeutlichen Krystallen, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren von der noch anhängenden Pininsäure befreit werden können. Die Silvinsäure schmilzt erst über dem Siedpunkt des Wassers zu einer wasserhellen, harzartigen Masse, die beim Erkalten nicht krystallisirt, sondern zu einer durchsichtigen, völlig klaren Masse erstarrt, welche, mit einem festen Körper berührt, unter einem schwachen Knall zerreißt. Durch langes Kochen mit Wasser wird sie in Hydrat umgewandelt, das leichter schmelzbar ist und sein Wasser nur bei Zusatz von Bleioxyd fahren läßt. Die Silvinsäure ist sehr wenig in kaltem, aber in 3 Theilen kochenden Alkohols von 65 PC. löslich, aus dieser Auflösung beim Erkalten fast ganz herauskrystallisirend; in etwa 3 kalten, und 1 Th. kochenden absoluten Alkohols oder Äthers ist sie vollständig löslich. Die Lösung in absolutem Alkohol wird durch gleichviel Wasser als ein halbdurchsichtiges alkoholhaltiges Öl gefällt. In Essignaphtha, Steinöl, Terpentinöl ist sie ebenfalls löslich, läßt sich auch mit Harzen zusammenschmelzen. Bei der zerstörenden Destillation wird sie zuerst dick- dann dünnflüssig, unter Entbindung von Wasser, Brenzölen ꝛc., und im Rückstand haben sich, wenn die Hitze nicht zu weit getrieben wird, mehrere Harze gebildet. Sie bildet mit den Basen die silvinsauren Salze, die auf analoge Art wie die pininsauren Salze dargestellt werden und diesen auch sehr ähnlich sind.

Digitized by Google

Die Colophonsäure, welche sich beim Kochen der Pininsäure, so wie beim Schmelzen aller Fichtenharze bis zur starken Bräune, bildet, ist eine braune Harzmasse, die mit Basen Salze bildet, beim länger fortgesetzten Erhitzen aber in 3 verschiedene nicht saure Harze, von denen eins in Äther, Alkohol und Ätzlauge, das andere nur in Äther löslich ist, und das dritte in diesen sämmtlichen Flüssigkeiten unlöslich ist, zerfällt. — Das in Steinöl und Äther unlösliche Harz des Colophons und weißen Harzes ist in verdünntem Alkohol und wässerigem Ammoniak löslich. — Ein anderes im Colophonium und dem Harze der Pinus sylvestr. enthaltenes, mit Bittererde sich zu einer leicht löslichen Masse verbindendes Harz, das ungefähr 5 PC. im Colophon. beträgt, zeigt sich fast ganz in Steinöl und Terpentinöl löslich. Die Harze aus den Harzen von Pinus picea, Abies etc. weichen von diesen in einigen Eigenschaften ab, und der venetianische Terpentin enthält noch ein indifferentes, farbloses, unkrystallisirbares Harz, das in Alkohol, Äther, Steinöl und in concentrirter wässeriger pininsaurer Kalilösung leicht löslich ist.

Das Harz des Copaivabalsams (Resina Bals. Copaivae) wird durch Destillation des Copaivabalsams mit Wasser oder Schütteln desselben mit einer Auflösung des Ätznatrums in Alkohol erhalten und stellt ein bernsteingelbes, glänzendes, festes, sprödes, nach Copaivabalsam riechendes, leicht schmelzbares Harz dar, das sich leicht in Alkohol, Äther und ätherischen Ölen, dagegen nur in erwärmten fetten Ölen auflöst, und fast blos aus einem krystallisirbaren, sauer reagirenden und mit Basen Salze liefernden Harz mit einer geringen Menge einer schmierigen, braungelben, in Steinöl unlöslichen, harzartigen Masse besteht. Das krystallisirbare Harz aus dem Copaivabalsam hat mit dem Colophon und seinen sauren Harzen gleiche Zusammensetzung, ist also mit diesen isomer; es wird nach Schweitzer erhalten, wenn man die beim Vermischen von Copaivabalsam mit ¼ Ätzammoniak in der Kälte erhaltenen Krystalle in absolutem Alkohol auflöst und die concentrirte Lösung durch langsames Verdunsten krystallisiren läßt. Kein anderes Harz kann in so schönen Krystallen erhalten werden wie dieses. Es krystallisirt nach Rose in Combinationen zweier geschobenen 4seitigen verticalen Prismen, eines horizontalen Prisma's und eines Rhombenoctaëders. Die Krystalle sind rein weiß, die kleinern durchsichtig, die größern nur durchscheinend und sehr weich. Das krystallisirte Harz ist specif. schwerer als das Betaharz des Colophons, im kochenden starken Alkohol auflöslicher als im kalten; scheidet sich daher als Krystalle aus der kochenden alkoholischen Auflösung wieder aus. Die Auflösung röthet das Lakmuspapier. Das Harz verbindet sich mit unorganischen Basen und diese Verbindungen haben alle Eigenschaften von Salzen, von denen die alkalischen in Wasser und Alkohol löslich, die erdigen und schweren Metallsalze aber unlöslich sind. Ammoniak, zur geistigen Auflösung des Harzes gebracht, bringt keine Fällung hervor; ist das Harz durch Wasser aus der alkoholischen Auflösung gefällt worden, so wird es durch Ammoniak leicht wieder aufgelöst. Eine Lösung von Kali bringt mit der alkoholischen Auflösung des Harzes auch keine Trübung hervor, eben-

Digitized by Google

so läßt sich eine geistige Lösung des Harzes mit conc. wässeriger Kalilösung ohne Trübung mischen, setzt man aber mehr Wasser hinzu, so scheidet sich bei einem Überschuß von Kali das Harzkali aus. Besonders verbindet sich das Harz begierig mit Bittererde zu einem steinharten Salze. Daher verdickt sich auch der Copaivabalsam so stark beim Zusatz von Bittererde, daß er Pillenmasseconsistenz annimmt. Eine spirituöse Auflösung des Harzes wird durch eine Auflösung des Silbersalpeters in Alkohol nicht getrübt. Fügt man indessen etwas Ammoniak hinzu, so schlägt sich eine krystallinische, in Alkohol schwerlösliche, in freiem Ammoniak auflösliche, am Lichte sich bräunende Verbindung des Harzes mit Silberoxyd nieder. Das Harz wird für sich und in Verbindung mit Basen (als Seife) als Arzneimittel gebraucht.

Der benzoesäurehaltige Meccabalsam, weiße Perubalsam und Tolubalsam enthalten ähnliche, aber nicht krystallisirbare Hartharze. Man kann diese abscheiden, wenn man die Balsame mit Ätzlauge schüttelt, wo sich harzsaures Kali als untere Schicht absondert, und dieses durch sehr verdünnte Schwefelsäure zersetzt; oder man behandelt den Balsam mit 6 Theilen 75procentigem Alkohol (wobei schwer lösliches Harz zurückbleibt), neutralisirt die in der Tinktur aufgelöste Benzoesäure mit einer Auflösung des kohlensauren Natrums in sehr verdünntem Alkohol, verdünnt dann das Gemisch mit Wasser, dampft solches ab, trennt die ölige und harzige Schicht von der wässerigen Flüssigkeit und löst erstere nochmals in kaltem Alkohol auf, um die Reste des schwerlöslichen Harzes zu entfernen. Von dieser Auflösung zieht man in einem Destillirgeräth den Alkohol ab, löst den Rückstand in 12 Theilen erwärmtem Olivenöl auf, sammelt die beim Erkalten dieser Auflösung niederfallenden Harzflocken auf einem Filter, löst sie in warmem Alkohol auf und bringt die alkoholische Auflösung zur Trockne. Die natürlich vorkommenden festen Harzgemische mit und ohne Benzoesäure, Gummi u. s. w. wie Benzoe, Mastix, Sandarak, Elemi, Weihrauch, Anime, Ammoniakgummi, Galbanum ꝛc. enthalten ein oder mehre in Alkohol lösliche, mit Alkalien zum Theil sich verbindende, zum Theil ganz indifferente krystallisirbare (Unterharze), größtentheils aber unkrystallisirbare Harze. Aus dem Elemiharze erhält man ein krystallinisches Harz, wenn man dasselbe zuerst mit kaltem Alkohol behandelt, dann den Rückstand mit kochendem Alkohol extrahirt und den so erhaltenen Auszug dem freiwilligen Verdunsten aussetzt. Dieses Harz ist geschmacklos, vollkommen weiß, krystallinisch und ohne saure Reaktion. Die alkoholische Auflösung desselben wird durch eine alkoholische Kalilösung nicht getrübt; eine wässerige hingegen scheidet das Harz als eine weiße, gelatinöse Masse aus. Ebenso verhält sich Ätzammoniak. Auflösungen des Bleizuckers und Silbersalpeters in Alkohol bringen in der Auflösung des Harzes keine Fällungen hervor, auch nicht, wenn man zu der mit Silberauflösung vermischten Harzlösung einen Tropfen Ammoniak hinzufügt. Mit den Säuren verbindet sich dieses Harz nicht, dagegen scheint die Eigenschaft desselben, mit Ammoniak eine Gallerte zu bilden, darauf hinzudeuten, daß es sich mehr den schwachen Säuren anreiht, als die Rolle einer Basis zu spielen. Bei der trocknen Destillation des

Digitized by Google

Harzes geht zuerst ein angenehm riechender, bräunlicher Balsam über, der Lakmuspapier röthet. Bei stärkerer Hitze wird derselbe bräuner, riecht unangenehmer, röthet aber immer Lakmuspapier. Es zeigt sich keine wässerige Flüssigkeit, und in der Retorte bleibt nur eine geringe Menge Kohle zurück. Es ist zusammengesetzt aus: 20 At. Kohlenstoff, 32 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff.

Bonssingault (Ann. de Ch. et de Ph. LVI. 216) hat ein Harz beschrieben, welches die Indianer von Pastó zum Überziehen des Holzes anwenden, um dasselbe wasserdicht zu machen. Es ist grün und wird wie Waitzenkleber in der Wärme weich und elastisch. Es kann zu dünnen Häutchen ausgedehnt und unmittelbar auf Holz gelegt und befestiget werden. Im Anfang sind diese Häutchen weich und können abgezogen werden, aber bald erhärten sie und kleben fest an, und werden hierauf weder von Wasser noch Alkohol, Äther und flüchtigen oder fetten Ölen, sowohl in der Kälte, wie in der Wärme angegriffen; auch springen und schuppen sie nicht ab. Alkohol zieht daraus ein grünes Harz aus, löst aber den Rückstand auch in der Siedhitze nicht. In Äther und erwärmten fetten Ölen schwillt es auf, ohne darin gelöst zu werden. Terpentinöl greift es nicht einmal beim Kochen an. Vitriolöl und Ätzlauge lösen es auf. Es ist zusammengesetzt aus 5 At. Kohlenstoff, 8 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff. Dieses kann wieder dasselbe Radikal, wie in den Harzen des Colophons und des Elemi sein, aber verbunden mit 4 At. Sauerstoff = 20 At. Kohlenstoff, 32 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff. In dem Elemiharz ist demnach das Radikal mit 1 At. Sauerstoff, in den Harzen des Colophons mit 2 Atomen, und in dem Pastó-Harze mit 4 Atomen verbunden. Berzelius (Jahresb. 15. S. 317) macht nämlich darauf aufmerksam, daß man das Terpentinöl nach der Formel 20 Kohlenst., 32 Wasserst. und sein Oxyd (die Harze des Colophons) nach der Formel 20 K. 32 W. + 2 Sauerst. zusammengesetzt ansehen müsse. Das Benzoeharz, welches man aus dem aus Styrax Benzoë ausgeflossenen und an der Luft erhärteten Saft (der Benzoe) erhält, wenn man die Benzoe in Alkohol auflöst, die geistige Lösung durch kohlensaures Natrum neutralisirt, mit Wasser versetzt abdampft und das abgeschiedene Harz mit Wasser auswäscht, ist ein Gemenge aus 2 Harzen, von denen das eine in Alkohol, Äther, Ätzlauge und Essigsäure löslich ist, das andere sich aber nur in Alkohol, Säuren und Alkalien auflöst. Das in Äther lösliche Harz ist blaßgelb, leicht zu pulvern, schmilzt schon in gelinder Wärme, dabei einen angenehmen Geruch verbreitend, und zersetzt sich in der Hitze, ohne Benzoesäure zu liefern. Das andere, nicht in Äther lösliche Harz der Benzoe ist von brauner Farbe, minder angenehmem Geruch und liefert dunklere Lösungen, als das erstere Harz. — Das Mastix enthält ein leicht schmelzbares, Lakmus röthendes, Ammoniakgas absorbirendes Harz, das sich leicht in Alkohol, fetten und ätherischen Ölen auflöst. Das Mastix hinterläßt aber bei seiner Auflösung in starkem Alkohol eine weiche, zähe Masse, die schwer an der Luft trocknet, sich in lange Fäden ziehen läßt und in Äther, heißem absoluten Alkohol und Terpentinöl auflöslich ist. Man hat diesem

Digitized by Google

Stoff den Namen Masticin ertheilt. — Das Sandarak enthält ein dem Mastix ähnliches Harz, und durch Behandeln des Sandaraks mit kaltem Alkohol bleibt eine besondere Substanz zurück, die nach dem Trocknen eine weißgraue Farbe besitzt, sich nicht in Alkohol, aber in Äther löst, und aus dieser Lösung durch Alkohol in weißen Flocken gefällt wird. Sie hat den Namen Sandaracin erhalten. — Das Harz des Weihrauchs wird durch Ausziehen desselben mit Alkohol und Abdampfen erhalten. Es ist röthlichgelb, sehr brüchig, verbrennt mit angenehmem Geruch, wird durch Salpetersäure in ein leichter und in ein schwieriger in Wasser lösliches Bitter verwandelt und liefert mit Kali ein schwer lösliches Harzsalz. Das Harz des Ammoniakgummi, durch Alkohol ausgezogen, ist röthlichgelb, durchsichtig, in der Kälte brüchig, erweicht in der Hand, schmilzt bei 54°, riecht nach Ammoniakgummi, löst sich in Essigsäure auf und liefert mit Salpetersäure schön gelbes künstliches Bitter (Kohlenstickstoffsäure). Mit den Ätzalkalien verbindet es sich schon in der Kälte zu seifenartigen, sehr bittern Verbindungen. Löst sich nur zum Theil in Äther und in Ölen auf. Das Harz des Galbanums läßt sich durch Auskochen des geistigen Extracts mit Wasser darstellen, wo es als Rückstand bleibt. Seine Farbe ist dunkelgelbbraun; es ist durchscheinend, spröde, von glänzendem Bruch, gibt mit Salpetersäure Sauerkleesäure und mit Alkalien schwer lösliche Harzseifen. Andere leicht in Alkohol lösliche Hartharze sind: Das Harz der Wachholderbeeren, welches durch Auskochen des geistigen Extracts mit Wasser darzustellen ist, schwach nach Wachholderbeeren riecht und ein graugrünes Pulver liefert. — Das Harz der Schwarzpappelknospen, welches eine grünlichgelbe Farbe und zwar schwachen, aber angenehmen Geruch besitzt. — Das Harz des Bdelliums ist durchsichtig, verbrennt mit gewürzhaftem Geruch und wird, mit Wasser gekocht, durch Aufnahme desselben weiß und undurchsichtig. — Das Harz der Süßholzwurzel wird erhalten, wenn man die mit kaltem Wasser erschöpfte Süßholzwurzel mit kaltem Alkohol auszieht, abdampft und den Rückstand mit Äther behandelt, welcher ein Weichharz aufnimmt und das Hartharz zurückläßt. Letzteres ist spröde, braun, geruch- und geschmacklos. — Das Harz des Sagapenums besteht aus 2 Harzen, von denen das eine in Äther löslich, das andere darin unlöslich ist. Auch der Sternanis, die Schwalbenwurzel ꝛc. enthalten in Alkohol leichtlösliche Harze.

Das Gummilack (Stock-, Körner-, Schellack) hat Unverdorben (Pogg. Ann. XIV. 116) in mehrere Harze von eigenthümlichen Charakteren zerlegt. Das Gummilack selbst ist der durch den Stich, welchen die Lackschildlaus in die Rinde mehrerer Bäume Ostindiens, namentlich Aleurites laccifera, Ficus religiosa u. a. m. macht, ausfließende und erhärtete Saft. Man unterscheidet Stocklack und Körnerlack. Der Stocklack ist der, welcher noch an den Zweigen hängt und den Ast zum Theil oder ganz mit einer Rinde umgibt. Er ist mehr oder weniger roth, fast durchsichtig, hart, uneben, einigermaßen zellig, mit feinen Löchern durchbohrt, geruchlos, schwach bitterlich zusammenziehend schmeckend, wird im Munde durchs Kauen weich, und

Digitized by Google

färbt den Speichel roth. Im Waſſer löſt er ſich nicht, ertheilt aber demſelben beim Kochen eine ſchön rothe Farbe und löſt ſich beinahe ganz in Alkohol und Äther auf, aber nicht in fetten und ätheriſchen Oleu. Am Lichte entzündet er ſich, wie ein Harz verbrennend, und theilt dem über ihn abgezogenen Waſſer einen eigenthümlichen angenehmen Geruch mit. Der Stocklack wird in der Medizin zur Bereitung der wäſſerigen Lacktinktur gebraucht, ſein Farbſtoff aber auch als Farbematerial benutzt, und die jetzt im Handel unter dem Namen Lac-Lake und Lac-Dye oder Färberlack vorkommenden Stoffe, die in der Färberei zum Theil die Cochenille erſetzen, ſind Zubereitungen aus dieſem Lack, durch Kochen deſſelben mit Natrumlauge, wodurch das Pigment und eine beträchtliche Menge Harz aufgelöſt wird, und Verſetzen der klaren Flüſſigkeit mit Alaun erhalten. — Das Körnerlack iſt das von den Äſten abgeſonderte und durch Behandlung mit Waſſer von einem Theil ſeines Farbſtoffes befreite Stocklack; es beſteht aus rothbräunlichen, auch wohl gelbbräunlichen Körnern und kommt übrigens in ſeinem Verhalten mit dem vorigen überein.

Aus dem Stocklack wird das Schellack oder Tafellack dadurch erhalten, daß man dieſen durch Einweichen in Waſſer ſeiner Farbe beraubt, hierauf, nachdem er getrocknet worden, in einem leinenen Beutel unter Umrühren über Kohlenfeuer ſo lange erhält, bis er geſchmolzen iſt, ihn dann durchpreßt, und zuletzt, ſo lange er noch warm und weich iſt, zu einer dünnen Tafel über die obere glatte Seite eines Piſangblattes auseinander zieht. Nach Andern wird das Schellack mit Waſſer gekocht, wo es flüſſig wird und obenauf ſchwimmt, dann durchgeſeiht und zwiſchen 2 Marmorplatten zu Tafeln gepreßt. Dieſe Tafeln ſind mehr oder weniger braun oder braungelb, und beinahe wie Spießglanzglas durchſichtig. Zier (Erdm. Journ. XIV. S. 82) empfiehlt zur Darſtellung des Schellacks den Alkohol; man kocht nehmlich den Körnerlack zuvor mit Waſſer aus, wenn man gelbgefärbten Schellack darſtellen will, zur Darſtellung des braungefärbten iſt das Kochen mit Waſſer nicht nöthig, worauf man den Körnerlack wieder an der Luft trocknet und nun in einer Deſtillirblaſe mit beſonderer Vorrichtung mit Alkohol von 0,75 ſo lange behandelt, bis alles Lösliche des Körnerlacks an den Alkohol übergegangen iſt. Die Lackauflöſung bleibt jetzt zum Ablagern ruhig ſtehen, worauf ſie dann in eine Deſtillirblaſe gegeben und nach Zuſatz von Waſſer der Alkohol abdeſtillirt wird. Nachdem der Alkohol abgezogen iſt, findet man in der Blaſe einen Harzklumpen, den man noch warm herausnimmt, ihn in einem kupfernen Keſſel ſo lange bei gelindem Feuer ſchmilzt, bis alle Feuchtigkeit verdunſtet iſt und nun noch warm auf einer mäßig erwärmten Marmor- oder Metallplatte zur beliebigen Dünne mittelſt der bekannten Teigmandel der Kuchenbäcker ausdehnt.

Unverdorben behandelte Körnerlack kochend mit Alkohol von 65 PC. ſo lange, als dieſer noch etwas auflöſte; es bleibt ein Gemenge von Wachs, John's Lackſtoff und fremden Stoffen zurück. Dieſer ſogenannte Lackſtoff iſt

Digitized by Google

in Alkohol von 65 PC. löslich, wenn man dieſen mit Salzſäure verſetzt und bis zum Kochen erhitzt; aus dieſer Auflöſung wird er durch Waſſer ſäurefrei gefällt. Durch dieſes Verhalten unterſcheidet er ſich von einer damit ähnlichen Subſtanz, die man durch Fällung einer Auflöſung von Gummilack in Kali vermittelſt Chlorgas, und Behandlung des gefällten Harzes mit Alkohol erhält. Die dabei ungelöſt bleibende gelatinöſe Maſſe wird nicht von Säure und Alkohol gelöſt. Die kochendheiß filtrirte Auflöſung von Körnerlack in 65 PC. Alkohol ſetzt eine eigene gelatinöſe Subſtanz ab, die einige Analogie mit Harz zeigt. Wird die davon abfiltrirte Flüſſigkeit durch Deſtillation vom Alkohol getrennt, ſo bleibt im Rückſtand auf dem Waſſer ſchwimmend das Harz zurück. Aus dem Waſſer fällt auf Zuſatz von Säure noch etwas Harz nieder. Das auf dieſe Weiſe gewonnene und in einem gleichen Volum waſſerfreiem Alkohol gelöſte Harz coagulirt auf Zuſatz von dem 8fachen Volum Äther unter Abſcheidung einer gelatinöſen, aus Harz und Äther beſtehenden Verbindung, die nach dem Verdunſten des Äthers das Harz, welches 70 PC. vom Gewicht des Gummilacks ausmacht, zurückläßt. Daſſelbe löſt ſich in der Kälte ſowohl in 56procentigem als in waſſerfreiem Alkohol, verbindet ſich auch leicht mit Kali und wird aus dieſer Verbindung nicht durch überſchüſſiges Kali ausgeſchieden. Auch iſt gleichzeitig etwas Ölſäure und Margarinſäure, die im Gummilack enthalten ſind, in die Löſung übergegangen. Der Äther, aus dem ſich das meiſte Gummilackharz abgeſetzt hat, enthält 2 Harze und die beiden Fettſäuren. Man dampft den Äther ab, löſt den Rückſtand in Alkali auf und ſchlägt mit Bleizucker nieder, welcher dieſe Körper in Verbindung mit Bleioxyd abſcheidet. Alkohol nimmt aus dem Niederſchlag die fettſauren Salze auf, die Verbindung des Harzes ungelöſt laſſend. Die Harzverbindung wird durch Salzſäure zerſetzt, das Harz jetzt wieder in kalter Kalilauge aufgelöſt, und dieſe Verbindung mit Bittерſalz gefällt, wodurch man das Harz vom Alkali auf die Bittererde überträgt; die neue Verbindung, die Harzbittererde, wird mit Waſſer ausgewaſchen, mit Ätzlauge behandelt, welche das eine Harz daraus aufnimmt, und das andere in Verbindung mit der Bittererde läßt. Das in Kali gelöſte Harz kann mit Salzſäure ausgefällt werden; es iſt von brauner Farbe, erhärtet nicht ganz, ſchmilzt bei + 100 und iſt ſowohl in Äther als Alkohol leicht löslich. Aus dem mit der Bittererde verbunden gebliebenen Harz zieht Salzſäure die Bittererde aus, das Harz als ein braungelbes Pulver zurücklaſſend. Dieſes iſt in 20 Th. kaltem Alkohol und in 15 Th. Äther löslich, aus dieſen Löſungen beim Verdunſten herauskryſtalliſirend. Am größten werden die Kryſtalle, wenn man eine mit Salzſäure vermiſchte Auflöſung in Äther abdampft, wobei ſich die Säure nicht mit dem Harze verbindet. Dieſes Harz ſchmilzt zu einem ſehr dunklen Liquidum. Von Alkali wird es mit violetter Farbe aufgelöſt, und das Kalisalz von der concentrirten Lauge gefällt. Seine Verbindungen mit Bleioxyd, Zinkoxyd und Manganoxydul ſind violett, mit Eiſen-, Kupfer- und Queckſilberoxyd rothbraun. Die Auflöſung dieſes Harzes in Alkohol wird von einer Auflöſung des eſſigſauren Kupferoxyds in Al-

Digitized by Google

kohol niedergeschlagen. Die Menge der beiden in Äther löslichen Harze betragen beide zusammen höchstens 2 Procent im Gummilack.

John's oben erwähnter Lackstoff wird erhalten, wenn man Stocklack oder Körnerlack mit Alkohol von 86 PC., dann mit Wasser auszieht, und den durch Schlämmen von den Decken der Schildläuse befreiten Rückstand nochmals mit Alkohol auszieht, wo der Lackstoff zurückbleibt. Man kann auch blos den Körner- oder Stocklack mit heißem Alkohol ausziehen, der den Lackstoff nebst einigen Schildlaushüllen zurückläßt. Er ist eine gelbliche, durchscheinende Masse, die in kochendem Wasser erweicht, getrocknet braun, hart und scharf wird. Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unauflöslich, wird beim Erwärmen unter Verbreitung eines angenehmen Geruchs blos weich, schmilzt aber nicht, verkohlt bei höherer Temperatur.

Nees von Esenbeck und Clamor Marquart (Ann. d. Pharm. XIII. p. 286) haben den Farbstoff des Körnerlacks untersucht. Der Körnerlack wurde durch mehrmalige Digestion mit destillirtem Wasser von seinem Farbstoffe befreit. Der erste Auszug war schmutzig weinroth, der zweite und dritte schön rosenroth, die folgenden schwächer gefärbt. Die rosenrothe Flüssigkeit war neutral, veränderte sich durch Kochen und durch Alkohol nicht, wurde von Säuren gelb gefärbt, von kohlensaurem Kali, Ätzammoniak, Kalkwasser höher geröthet, ohne Niederschlag, von Alaunlösung purpurn gefärbt und ebenso schwach gefällt. Sie wurde verdunstet, der Rückstand mit 88 PC. Alkohol behandelt, wobei eine braune Lösung und ein dunkelpurpurrother Rückstand sich bildete. Die Lösung hinterließ beim Verdunsten ein bitterliches, braunes, in Äther unlösliches Extract, welches beim Erhitzen unvollkommen schmolz, sich aufblähte und ohne Anzeigen von Stickstoff verkohlte. Seine wässerige Lösung reagirte kaum sauer, wurde von Vitriolöl stark gefällt, von Salpetersäure blaßgelb niedergeschlagen und von kohlensauren Alkalien dunkler gefärbt. — Der ungelöste purpurrothe Farbstoff war trocken, pulverförmig, im dest. Wasser schwer, im Äther gar nicht löslich. Beim Erhitzen verkohlte er leicht und vollständig, ohne zu schmelzen, unter dem Geruch stickstoffhaltiger Körper. Die wässerige Auflösung reagirte nicht sauer, wurde durch Chlor entfärbt, von Vitriolöl und Essigsäure röthlichgelb gefärbt und scharlachroth gefällt, mit Alaunauflösung karminroth gefärbt und eben so leicht gefällt.

Seit einiger Zeit kommt ein Schellack im Handel vor, der sich nur durch Mangel an Glanz auf dem Bruch und äußerst geringe Löslichkeit in Alkohol von dem ächten unterscheidet. Nees v. Esenbeck und Marquart untersuchten diesen falschen Schellack, vergleichend mit dem ächten und mit Körnerlack, dem durch Waschen mit Wasser bereits 5 PC. Farbstoff entzogen worden waren. Der ächte Schellack enthielt 93 PC. Lackharz und 7 PC. Wachs. Der Körnerlack bestand aus 25 Lackstoff, 72 Lackharz, 3 Wachs, der unächte Schellack dagegen aus 31 Lackstoff, 60 Th. Lackharz und 9 Wachs. Der Lackstoff, das Lackharz, so wie das Wachs kommen in allen dreien überein, nur fehlt ersterer im ächten Schellack ganz. Es ist durch directe Versuche der Verfasser wahrscheinlich, daß der falsche Schellack durch Behandlung des Kör-

Digitized by Google

nerlacks mit gesäuertem Alkohol entsteht, wobei die Säure wahrscheinlich einen Theil des Harzes in Lackstoff verwandelt, und den letztern dadurch vermehrt. Das Harz der 3 Lacksorten ist aus 2 Harzen zusammengesetzt, die durch die Namen Alphaharz und Betaharz unterschieden werden. Erschöpft man den falschen Schellack durch kochenden Alkohol von 80 PC., so setzt derselbe beim Erkalten das Wachs ab, behält das Alpha- und Beta-Harz aber aufgelöst und hinterläßt den Lackstoff ungelöst. Man wäscht die durch Verdunsten der alkoholischen Auflösung erhaltene Harzmasse mit Wasser, wo sie, bei + 15 getrocknet, zähe und elastisch erscheint; wenn sie jedoch durch freiwillige Verdunstung erhalten und nicht gewaschen wird, so ist sie trocken, spröde, gelblichweiß, in welchen Zustand auch jenes Harz übergeht, wenn man es bei + 40 R. schmilzt. Durch Schwefeläther wird es in das lösliche Alpha- und unlösliche Beta-Harz geschieden. Bei der Analyse des Körnerlacks verfährt man eben so, nur entfernt man vorher durch wiederholte Digestion mit Wasser den Farbstoff. Den ächten Schellack behandelt man aber zuerst mit Äther, welcher das Alphaharz und etwas Wachs aufnimmt, worauf Alkohol von 85 PC. alles übrige, aus Betaharz bestehende auflöst und nur etwas Wachs ungelöst zurückläßt; das Alphaharz wird durch Alkohol vom Wachs befreit. Der auf vorangegebene Weise dargestellte Lackstoff ist hellgelb, undurchsichtig, weich, beim Austrocknen die Farbe des Schellacks annehmend, aus welchem Äther noch etwas Wachs und Harz auszieht. Ganz gereinigt und bei + 80 getrocknet, ist er dann geruch- und geschmacklos, nach dem Erkalten etwas spröde, zwischen den Zähnen sich nicht erweichend; beim Erhitzen im Platintiegel sich aufblähend, unvollkommen schmelzend und sich schnell unter Siegellackgeruch verkohlend. Gegen die verschiedenen Auflösungsmittel verhält er sich, wie der nach John's Angabe dargestellte Lackstoff. Mit Salpetersäure bildet er Sauerkleesäure, und durch Lösen in Ätzlauge und nachheriges Fällen mit Salzsäure verwandelt er sich in ein klebriges Harz. — Das Betaharz erscheint blaß gelblichbraun, spröde, glanzlos und besitzt weder Geruch noch Geschmack. Durch Alkohol von einem noch beigemengten kleinen Antheil Wachs und Lackstoff befreit und dann durch Abdampfen aus der alkoholischen Lösung erhalten, ist es in dünnen Lagen durchsichtig gelb, in dicken Lagen braun. Bei 60° R. wird es weich und zersetzt sich in höherer Temperatur unter schwachem Siegellackgeruch. Am Lichte brennt es mit Flamme, aber weniger lebhaft, als Lackstoff. In warmem Äther und Alkohol von 60 PC., in Terpentin-, Stein- und Mandelöl ist es völlig unlöslich, dagegen in Alkohol von 90 PC. löslich. Ätzlauge nimmt es leicht auf, Ätzammoniak dagegen nicht. Durch Digeriren der alkoholischen Auflösung des Betaharzes mit verdünnter Schwefelsäure erhält man durch nachheriges Verdunsten einen unlöslichen, dem gereinigten Lackstoff gleichen Rückstand, so daß es scheint, daß durch Behandlung mit stärkern Säuren das Betaharz in den nahe verwandten, nur durch seine Unlöslichkeit verschiedenen Lackstoff übergehen könne. —

Das Alphaharz ist dunkel orangegelb, stark glänzend, durchsichtig, geschmacklos, schon in gewöhnlicher Temperatur schwach nach Schellack rie-

Digitized by Google

chend. In Alkohol schon in der Kälte leicht löslich, in heißem Terpentin-, Stein- und Mandelöl nur wenig, in kochender Ätzlauge mit purpurrother Farbe zu einer mit Wasser ohne Zersetzung mischbaren Flüssigkeit löslich, welche durch Salzsäure unter Entfärbung orangegelb gefällt wird. Die alkoholische sauer reagirende Lösung dieses Harzes wird von Bleizucker reichlich purpurroth, flockig, in Wasser und Alkohol unlöslich gefällt und die über dem Ausgeschiedenen stehende Flüssigkeit besitzt jetzt eine goldgelbe Farbe. Dieser Niederschlag, in einem Glase mit durch Schwefelsäure schwach angesäuertem Alkohol digerirt, zersetzt sich schnell; die Lösung, vom Blei getrennt, mit Wasser gemischt und verdunstet, gibt einen harzartigen Rückstand, den die Verfasser erstes Alphaharz nennen. Aus der oben erwähnten goldgelben Flüssigkeit erhält man durch Wasserzusatz und Verdunsten eine andere Bleiverbindung, welche, wie die erste zersetzt, ein zweites Alphaharz liefert.

John erhielt auch aus dem Stocklack eine Säure, die er als eine eigenthümliche erkannte.

b. Bitterschmeckende Hartharze.

Zu den officinellen Harzgemischen, die ein bitterschmeckendes, in Alkohol lösliches Hartharz enthalten, sind der Stinkasant, die Myrrhe u. a. m. zu zählen. Es gehört aber auch das Gallenharz, das Harz des Lerchenschwamms, des Moschus u. s. w. hieher. Das Harz des Stinkasants besteht aus 2 Harzen, von denen das eine in Äther löslich, das andere darin unlöslich ist. Das in Äther lösliche Harz ist dunkel, grünlichbraun, spröde, von muschligem Bruche, etwas gewürzhaftem Geruch, dann lange anhaltendem, lauchartig-bitterm Geschmack. In verdünntem und absolutem Alkohol, so wie im Äther ist es leicht löslich, dagegen wenig in erhitztem Terpentin- und Mandelöl. Mit erhitzter Salpetersäure wird es erst orange-, dann schwefelgelb und die Säure enthält jetzt neben unverändertem Harz Schleim- und Sauerkleesäure. Wässerige Alkalien haben wenig Wirkung auf das Harz, erhitzte Essigsäure nimmt es aber auf. — Das in Äther unlösliche Harz des Stinkasants ist braungelb, spröde, fast geruch- und geschmacklos, leicht in Alkohol und Ätzlauge, wenig in ätherischen und fetten Ölen, gar nicht in Äther, und nur unbedeutend in wässerigem Ammoniak löslich. Es schmilzt in der Wärme, in höherer Temperatur einen fast geruchlosen Rauch entwickelnd.

Die Harze der Myrrhe, des Gallenharzes und das Aloeharz, sind schon im 1. B. S. 725, 770 und 662 erwähnt worden.

Das Harz des Lerchenschwamms (Boletus Laricis) ist in neuerer Zeit von Trommsdorff statt des Jalappenharzes, wegen seiner milden Wirkung und da es schon in Gaben von einigen Granen leichten Stuhlgang bewirkt, empfohlen worden. Hänle gibt zu dessen Darstellung folgende Vorschrift: 6 Pfund gestoßenen Lerchenschwamms werden mit 6 Maß (à 64 Unzen d. M.) Alkohol von 30° B. bei gelinder Wärme digerirt, alsdann nach völligem Erkalten ausgepreßt, die Tinktur filtrirt und der Alkohol bis auf etwa 1 Maß wieder davon abfiltrirt. Die Blase wird hierauf aus dem Ofen genommen

Digitized by Google

und das Harz sogleich (noch warm) mit einem Löffel herausgeschöpft. Der ausgepreßte Lerchenschwamm und der wieder gewonnene Alkohol werden nochmals der Digestion ausgesetzt, und ebenso damit weiter verfahren, wie vorhin, wobei man am Ende noch 3 Maß Alkohol wieder gewinnt. Sämmtliches erhaltenes Harz wird unter fleißigem Umrühren so lange abgedampft, bis die Masse die gehörige Consistenz erhält, wie es bei Resin. jalapp. angegeben werden wird, worauf man ihr eine beliebige Form ertheilt. Setzt man dem Auszug des Lerchenschwamms vor der Destillation Wasser zu, so findet sich das Harz nicht, wie es beim Jalappenharz geschieht, auf dem Boden der Blase, sondern der Rückstand stellt eine bräunlichweiße, käseartig geronnene Masse dar, von welcher sich das Wasser nur durch Abdampfen entfernen läßt. Preßt man die digerirte Masse aus, bevor sie vollkommen erkaltet ist, so scheidet sich während des Erkaltens eine Substanz aus, welche das Filtriren erschwert und die mit der von Trommsdorff im Lerchenschwammharz gefundenen Materie, die er Pseudowachs genannt hat, die größte Ähnlichkeit besitzt. Das Lerchenschwammharz ist leberbraun, spröde, auf dem Bruch mattglänzend (nach Trommsdorff hingegen starkglänzend), besitzt einen schwachen, bittern Geschmack, einen süßlichen Geruch, ist schon in kaltem, noch schneller in warmem starken Alkohol zu einer dunkelrothbraunen, Lakmus stark röthenden Flüssigkeit löslich, färbt Äther und Terpentinöl in der Kälte gelb und löst sich in der Wärme völlig in Äther, in Terpentinöl aber nur zum größten Theil auf, und wird auch von Ätzalkalien aufgenommen. Nach Blei besteht das Lerchenschwammharz aus einem hellbraunen, stark bitter schmeckenden, in Ammoniak, Alkohol und Äther löslichen Weichharz, aus einem braunen, geschmacklosen, im Mund erweichenden, in Alkalien, in Alkohol und Äther löslichen, in Terpentinöl aber unlöslichen Hartharz, größtentheils aber aus einem in Alkohol, Ätzammoniak, Äther und ätherischen Olen löslichen, hellbraunen, schwammartig riechenden, süßlich schmeckenden, spröden Hartharz, das sich vor dem Löthrohr schnell entflammt und mit schwachem Harzgeruch und Ruß-Absatz ohne Rückstand verbrennt.

Das Harz des Moschus ist gelbbraun, etwas weich, von beigemischtem Wasser, von starkem Bisamgeruch (von anhängendem Öl) und widerlich bitterm Geschmack, verbindet sich mit Wasser zu einem sehr weichen Hydrat, ertheilt demselben einen widrig bittern Geschmack, löst sich nur in kochendem Kali ohne Ammoniakentwicklung, gibt mit Alkohol eine nicht sauer reagirende Lösung und löst sich auch in Äther. Es ertheilt dem Bisam den bittern Geschmack. Übrigens enthält der Moschus als hauptsächlich wirksamen Bestandtheil, eine eigenthümlich flüchtige, stark riechende Substanz, den ätherischen Olen nahe stehend, jedoch nicht für sich abgesondert darstellbar, dann noch Ammoniak, nach dem Alter und der Feuchtigkeit des Moschus in größerer oder geringerer Menge, eine eigenthümliche organische Säure, Talg mit wenig Öl ꝛc. — Das Harz der Lorbeeren ist schwarz, von talgartiger Consistenz, aber an der Luft bald fest werdend und besteht aus 2 Harzen, die aber beide in Kalilauge löslich sind.

Digitized by Google

c.) Scharfe Hartharze.

Das Jalapenharz (Resina Jalapae) wird aus der Wurzel von Convolvulus Jalappa auf die Weise bereitet, daß man die gröblich gepulverte und durch ein Haarsieb vom feinsten Pulver befreite Jalapenwurzel in einer kupfernen Destillirblase mit so viel verdünntem Alkohol (3—4 Theilen) von 35—40 pC. übergießt, daß dieser etwas darüber steht und das Ganze, nachdem der Helm aufluirt und eine Vorlage angefügt worden ist, 24 oder 48 Stunden lang einer solchen Digestionswärme aussetzt, daß einige Pfund Alkohol übergehen. Nach dieser Zeit gießt man die sehr dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit ab, preßt den Rückstand aus, digerirt diesen aufs Neue 2 Tage lang mit so viel Alkohol, als anfänglich genommen wurde, und verfährt wie vorhin. Dieses 2malige Ausziehen der Wurzel reicht gewöhnlich hin, alles Harz aufzulösen, doch überzeugt man sich hiervon dadurch, daß man eine kleine Probe der so behandelten Wurzel in einem Kolben mit Alkohol übergießt und digerirt; ist der Auszug nicht sehr gefärbt und macht er Wasser, in welches man ihn gießt, fast gar nicht oder nur sehr wenig milchig, so ist der Wurzel das Harz völlig entzogen, im entgegengesetzten Fall aber muß die Ausziehung mit stärkerem Alkohol nochmals wiederholt werden. Die sämmtlichen, durch Absetzenlassen geklärten und dann filtrirten Flüssigkeiten werden nun in eine Destillirblase geschüttet, etwa mit dem 4ten oder 8ten Theil Wasser vermischt und hierauf der Alkohol abdestillirt, der aber, da er einen besondern Geruch angenommen hat, am besten zu derselben Arbeit aufgehoben wird. Nach geendigter Destillation wird die Blase geöffnet, die Flüssigkeit aber, die man zum wässerigen Jalapenextract abdampfen kann, sorgfältig abgegossen. Am Boden der Blase findet sich das Jalappenharz, als ein weicher Brei, der sich dehnen und ziehen läßt; man nimmt dasselbe heraus und wäscht es mit heißem Wasser so lange aus, bis dieses zuletzt hell abfließt, folglich alle anhängenden extractartigen Theile fortgeschafft sind. Dann bringt man es in einer blank gescheuerten kupfernen Pfanne über gelindes Feuer, und dampft es unter stetem Rühren so lange ab, bis eine von Zeit zu Zeit herausgenommene Probe, auf ein Kupferblech gebracht, nach dem Erkalten fest und brüchig wird, worauf man die Pfanne vom Feuer entfernt, das Harz noch warm herausnimmt und es in längliche Stengelchen bringt, die man auf einem Kupferblech erkalten läßt. Ein anderes sehr zweckmäßiges Verfahren, welches eine größere Ausbeute gewährt, hat Apotheker Gummi (B. Repert. 26. S. 106) angegeben: Die ganzen Wurzeln werden mit einer hinreichenden Menge Wasser übergossen, 3 bis 4 Tage lang stehen gelassen, dann die braun gefärbte Flüssigkeit abgeseiht und nochmals frisches Wasser auf die Wurzeln gegossen. Die Wurzeln sind jetzt so weich geworden, daß sie sich, nachdem alle Flüssigkeit durchs Umneigen abgelaufen ist, leicht recht klein schneiden lassen; man trocknet sie hierauf scharf und digerirt sie auf die gewöhnliche Weise mit Alkohol, wozu man gleich einen 63 bis 70procentigen Alkohol anwenden kann, weil durch die vorherige Maceration mit Wasser die schleimigen und extractivstoffartigen Theile größtentheils fortgeschafft worden sind. Da man hier weit weniger Alko-

Digitized by Google

hol braucht, so kann man dieſen leicht in einer Retorte wieder abziehen, wogegen man bei Befolgung der andern Vorſchriften wegen der großen Menge von Flüſſigkeit eine Deſtillirblaſe anwenden muß, die dann nur ſchwierig wieder zu reinigen iſt. **100** Theile Jalapenwurzel lieferten nach dieſem Verfahren **14½** bis **15** Unzen Harz. Die Menge von Harz, welche die Jalapenwurzel gibt, wird ſehr abweichend angegeben. Wahrſcheinlich iſt die verſchiedene Jahreszeit, in welcher die Wurzel gegraben wird, ſo wie die verſchiedenen Arten der Jalapa ſelbſt an dieſen Abweichungen ſchuld. Büchner bemerkt jedoch, (Brandes Arch. XXIII. 51) daß, wenn die Wurzel nur hinlänglich erſchöpft wird, man nach jeder Methode merklich gleiche Quantitäten Jalapenharz, nämlich nahe ⅛ am Gewicht einer guten Wurzel erhalte. Martius (Rep. d. Ph. **2.** Reihe. **1.** B. S. **363**) findet es am zweckmäßigſten, die Bereitung des Harzes im Sommer vorzunehmen, die Wurzel mit Waſſer in einem Schaff einzuweichen, und das Waſſer täglich zu erneuern, wo dann nach **4** bis **5** Tagen Gährung und Bildung von Eſſigſäure eintritt. Wird das Auswaſchen mit kaltem Waſſer ſo lange fortgeſetzt, daß ſich die größern Wurzelknollen mit einem gewöhnlichen Taſchenmeſſer leicht ſchneiden laſſen, wobei freilich die kleinen ganz weich und markicht werden, ſo nehmen **15** Pfund geſunde, gute Wurzeln **17** Pfund Waſſer in ſich auf. Martius läßt dieſe aufgequollenen Wurzeln zerſchneiden, durch ein Sieb ſchlagen, und ohne ſie zuvor zu trocknen, in einer kupfernen Blaſe mit der hinlänglichen Quantität gewöhnlichen Alkohols von **33°** B. übergießen. Die Wurzel wird wie bekannt behandelt, ausgepreßt, der Rückſtand nochmals mit Alkohol ausgezogen, und dann der alkoholiſche Auszug wie gewöhnlich behandelt; das abgeſchiedene Harz aber ſo lange ausgewaſchen, als das darüber ſtehende Waſſer nur noch im geringſten gefärbt wird. Auf dieſe Weiſe wird ein Harz erhalten, das von Farbe ſchmutzig grünlich-gelb oder gelblich erſcheint, ungemein bröcklich und zerreibbar iſt, deßhalb auch nicht gut in ganze große Stangen gebracht werden kann. Beim Zerreiben, welches ohne allen Zuſatz von Mandeln oder Mandelöl geſchehen kann, zeigt es eine weiße, gelbliche Farbe. Martius zeigte auch auch ſchon im Jahr **1826** (ſ. Kaſtner's Archiv B. **6.** S. **286**) daß ſich das Jalapenharz bleichen läßt; digerirt man die alkoholiſche Auflöſung desſelben in einem Glaſe mit thieriſcher Kohle wiederholt ſo lange, bis die Flüſſigkeit farblos erſcheint, ſo wird die aus dieſem Auszug gewonnene Resina vollkommen weiß. Eine weniger koſtſpielige Art, das Harz weiß zu bekommen, iſt nach ihm folgende: Man gibt auf das nach Abdeſtilliren des Alkohols in der Blaſe befindliche Harz, nachdem man die über demſelben ſtehende braune, wäſſerige Flüſſigkeit abgegoſſen hat, auf jedes Pfund der angewandten Jalapenwurzel etwa **3** Unzen gute Knochenkohle, fügt die hinlängliche Quantität Alkohol hinzu, digerirt das Ganze **24** Stunden und filtrirt nun die beinahe waſſerhelle alkoholiſche Flüſſigkeit von dem kohligen Rückſtande ab. Dieſen bringt man auf ein Filter, wäſcht mit Alkohol nach, und unterwirft die gemiſchten alkoholiſchen Flüſſigkeiten in der vorher gereinigten Blaſe mit etwas Waſſer einer Deſtillation, auf welche Weiſe man auf der Stelle

Digitized by Google

durch 3 bis 4maliges Auswaschen mit Wasser eine ganz schöne weiße Resina erhält. Beim Eindampfen dieses gereinigten Harzes zeigt es, wenn es anfängt, dick zu werden, ganz weiße, schöne, seidenartige Fäden. Wird das Abdampfen zur Entfernung des Wassers nicht lange genug fortgesetzt, so verliert es beim Trocknen seine frühere Form, und fließt zusammen, wo es wahrscheinlich ein Hydrat darstellt. Ein in Papier eingewickeltes, und 3 Jahre lang an einem dunklen Ort verwahrtes, weißes Harz hatte wieder eine dunklere Farbe angenommen. Das officinelle Jalapenharz löst sich leicht in Alkohol, Essignaphtha, Essigsäure und Kreosot, nicht aber in Terpentinöl, so wie in andern fetten und ätherischen Ölen, auch nimmt der Äther nur wenig davon auf. Das nach Martius Angabe gereinigte Harz soll sich aber in bis + 45° erwärmtem Terpentinöl auflösen, dagegen aber nichts an Äther abgeben und eine alkoholische Bleizuckerlösung noch etwas fällen. Mit dem Kali und Natrum bildet das Jalapenharz in Wasser und Alkohol auflösliche Verbindungen, die durch einen Überschuß von Ätzlauge nicht gefällt werden. Eine geistige Auflösung des Harzes wird auch durch Ätznatrumlauge nur schwach getrübt, wobei sich jedoch ein Quittengeruch bemerklich macht, der beim Abdampfen bis zur Trockne bleibt. In Salpetersäure löst es sich ohne Gasentwicklung auf und gibt bei der trocknen Destillation nach Cadet ohne alle Gasentwicklung blos Öl und eine saure Flüssigkeit und hinterläßt 10 Procent Kohle.

Durch Behandlung mit erwärmtem Äther kann das Jalappenharz nach Trommsdorff in $\frac{1}{10}$ eines Weich- oder Balsamharzes und in $\frac{9}{10}$ eines Hartharzes zerlegt werden. Ersteres, aus der ätherischen Auflösung durch Abdampfen erhalten, ist nach Cadet dunkelbraun, von der Consistenz eines Pflasters, fettig und weich anzufühlen, auf dem Papier Fettflecken machend, wird in der Wärme zersetzt, dabei einen bituminösen Geruch und erstickende Schärfe verbreitend und Kohle zurücklassend. Von kaustischem Natrum wird es aufgelöst und daraus durch Schwefelsäure nicht präcipitirt. Der zweite in Aether unauflösliche harzige Theil des Jalappenharzes wird aus der Auflösung in Aetznatrumlauge durch Schwefelsäure mit gelber Farbe ausgeschieden, und entwickelt in der Hitze keinen scharfen Rauch. Buchner und Herberger haben das Jalappenharz ebenfalls in 2 Harzarten zerlegt, auf die Weise, daß die Auflösung des Harzes in Alkohol durch eine alkoholische Bleizuckerlösung gefällt, und darauf aus der übrig bleibenden Lösung, nachdem sie auf gewöhnliche Weise vom überschüssigen Blei befreit war, das 2te Harz durch Zumischen von Wasser niedergeschlagen wurde. Sie betrachten das vom Bleisalz nicht gefällte Harz als ein basisches, und das niedergeschlagene als ein saures. Das erstere nennen sie Jalappin. Dasselbe ist anfangs klebrig, getrocknet spröde, brüchig, durchsichtig, farblos, ausgetrocknetem Firniß ähnlich, in Alkohol leicht löslich und mit Hülfe der Wärme auch löslich in concentrirter Essigsäure. Concentrirte Mineralsäuren üben aber einen zerstörenden Einfluß auf dasselbe aus. Das mit Bleioxyd verbundene Harz, welches sich durch Schwefelwasserstoff trennen und mit Alkohol ausziehen läßt,

Digitized by Google

beträgt nach dem Verdunsten 0,13 vom Gewicht des Jalapenharzes, ist braun und von electronegativern Eigenschaften als das vorige. Mit dem Jalapin zusammengebracht, in Alkohol gelöst und abgedampft, lieferte dieses zweite Harz eine Verbindung, die die Eigenschaften des gewöhnlichen Jalapenharzes besaß.

Die unter dem Namen Jalapenstängel von der knolligen Jalapenwurzel abgeschnittenen untern Theile des Pflanzenstängels geben, auf ähnliche Weise wie die Wurzel behandelt, an 8½ Procent eines sehr schönen, gelblichbraunen, sehr spröden und leicht zerreiblichen, im Bruche mattglänzenden, an den Kanten durchscheinenden Harzes. Es läßt sich durch Kohle, obwohl schwerer, entfärben und äußert auf den thierischen Organismus dieselbe abführende Wirkung als das Harz aus der Jalapenwurzel. Es unterscheidet sich aber vom letztern darin, daß es sich theilweise in Terpentinöl auflöst, ja diesem, ohne damit erwärmt zu seyn, schon nach einer Minute eine gelbe Farbe ertheilt.

Ein reines Jalapenharz gibt sich durch die vorangeführten Eigenschaften zu erkennen. Ist es nicht gehörig ausgewaschen, so ist es dunkler von Farbe, fühlt sich klebrig an, wird an der Luft feucht oder ist beständig schmierig; reibt man es in einem Mörser mit kochendem Wasser, so wird dieses braun gefärbt, und bei der Auflösung in Alkohol bleibt ein schleimiger unauflöslicher Rückstand am Boden liegen. Das im Handel vorkommende Harz ist auch nicht selten mit Colophonium versetzt. Ein solches Harz besitzt eine dunklere Farbe, ist weniger spröde und nicht so leicht zu zerreiben, hat einen größern Glanz und Durchsichtigkeit und gibt beim Reiben auf Tuch, noch mehr auf glühende Kohlen geworfen einen Pechgeruch zu erkennen. Noch sicherer wird das Colophon erkannt, wenn man etwas des verdächtigen Harzes in der möglichst kleinsten Menge Alkohol auflöst, die filtrirte Auflösung mit der zu ihrer Zersetzung erforderlichen Menge Wassers vermischt und zu der dadurch entstandenen milchigen Flüssigkeit jetzt langsam erst so viel Ätzkalilauge hinzutröpfelt, bis das Ausgefällte vollkommen aufgelöst und die Flüssigkeit wieder völlig klar erscheint. Ist dieß erfolgt, so fahre man fort, Ätzlauge hinzu zu tröpfeln. War das Harz rein, so bleibt die Flüssigkeit ungetrübt, war aber nur die kleinste Menge Colophon darin enthalten, so erfolgt ein Niederschlag, der im Verhältnisse der Ätzlauge zunimmt, weil die entstandene Colophonseife (Colophonkali) zwar in Wasser, aber nicht wie das Jalapenharzkali in Ätzlauge auflöslich ist. Eine Beimengung des Lerchenschwammharzes gibt sich durch die Auflöslichkeit des erstern in Terpentinöl zu erkennen, doch wird das Lerchenschwammharz durch einen Überschuß von Ätzlauge, worin es ebenfalls auflöslich ist, nicht gefällt. Ferner unterscheidet sich das Lerchenschwammharz vom Jalapenharz noch durch die saure Reaktion in der alkoholischen Lösung, durch seine leichte Löslichkeit in fetten und flüchtigen Ölen, worin das Jalapenharz unlöslich ist, und durch seine langsame Auflösung in kochender Ätznatronlösung, worin sich das Jalapenharz schnell auflöst. Da aber auch das aus den Jalapenstängeln bereitete Harz sich in Terpentinöl zum Theil auf-

Digitized by Google

löst, so kann man nur dann eine Beimengung des Lerchenschwammharzes annehmen, wenn bei gleichzeitiger Lösung des Harzes in Terpentinöl auch die alkoholische Auflösung desselben ein starkes Röthen des Lakmus bewirkt.

Dem Jalapenharz fast gleich sind die Harze von Convolvulus arvensis, Turpethum und Sepium. Das Harz von C. arvensis ist grün, schmeckt beim Kauen reitzend, kratzt im Halse, löst sich in Alkohol, aber nicht in Äther auf und bewirkt zu 6 Gran blos Leibschmerzen, zu 9 Gran einmaliges, zu 12 Gran mehrmaliges Purgiren. Das Harz der Turpeth-Wurzel, welches durch Alkohol ausgezogen und durch Wasser gefällt wird, ist aus einem in Äther löslichen Weichharze und aus einem darin unlöslichen Hartharze zusammengesetzt. Letzteres trocknet an der Luft zu einer spröden Masse aus, bewirkt bei 6 bis 10 Gran Purgiren und löst sich in Ätzlauge und flüchtigen Ölen auf. Das Weichharz ist gelb, fettig, klebrig und bewirkt erst bei 15 bis 30 Gran Laxiren. Das Harz von C. Sepium verhält sich dem Jalapenharz am ähnlichsten, purgirt wenigstens eben so stark und ist in Alkohol, nicht in Äther löslich. — Das purgirende Harz von Laëtia aus Havannah kommt in kleinen unregelmäßigen, gelblichweißen, durchsichtigen, spröden, glasartigen Stücken vor, besitzt einen starken scharfen und unangenehmen Geschmack, schwachen aromatischen Geruch, welcher unangenehm wird, wenn man das Harz auf glühende Kohlen wirft, und löst sich in kochendem Alkohol gänzlich auf.

Das Harz des Scammoniums ist grünlich, nach natürlichem Scammonium riechend, von süßlich widrigem Geschmack. Als Pulver ins Auge geblasen, erregt es keinen Schmerz, wie das Jalapenharz, läßt sich in Milch vollkommen suspendirt erhalten, ist völlig in Alkohol, so wie in kaltem Äther löslich und röthet in seiner geistigen Auflösung Lakmus schwach. Salpetersäure färbt es unter Salpetergasentwicklung gelb und es unterscheidet sich dadurch auch vom Jalapenharz, welches sich in dieser Säure ohne Gasentwicklung auflöst. Vor dem Löthrohr entzündet es sich nach einiger Zeit, brennt mit einer schwachen Flamme unter geringem Aufblähen, und verbreitet nur wenig eines schweren stechenden, unangenehm riechenden Rauchs, dabei eine schwer verbrennliche Kohle hinterlassend. Nach Bouillon-Lagr. ist das aus dem Alepp. Scammonium erhaltene Harz gelb, durchscheinend, leicht zerreiblich, das aus dem Smyrna'schen gewonnene hingegen braun, durchscheinend, minder leicht zerreiblich. Beide lösen sich in Alkohol, das letztere jedoch mit dunklerer Farbe. Mit dem Scammoniumharze hat auch das aus der Wurzel von Convolvulus Soldanella ausgezogene Harz viele Ähnlichkeit; es ist grün, im Schlunde kratzend, von etwas ranzigfettigem Geruch und gewürzhaftem Geschmack, verhält sich auch bei Behandlung mit Salpetersäure dem Scammoniumharze ziemlich analog.

Das Guajakholz (Lignum Guajac.) enthält sowohl in der Rinde als dem Holze ein Harz, die aber von einander wesentlich verschieden sind. Das Harz der Rinde, dessen schon oben 1. B. S. 700 bei Extr. lign. Guajac. Erwähnung geschah, ist dunkelbraun, geruchlos, geschmacklos, hin-

Digitized by Google

tennach etwas brennend, sehr spröde, deshalb leicht in ein hellgraues Pulver zu verwandeln, das sowohl an der Luft als am Lichte die Farbe nicht verändert. Es löst sich in Alkohol, Äther und erwärmtem Terpentinöl auf, aber nicht in fetten Ölen, wird von Ätzlauge und erhitztem wässerigen Ammoniak aufgenommen, und zersetzt sich in der Hitze, mit heller rußender Flamme verbrennend, unter Verbreitung eines angenehm riechenden Dampfes. Beim Zusammenreiben des Harzes mit arabischem Gummi und Wasser entsteht nur eine braune, auch mit Spirit. Nitr. dulc. sich nicht anders färbende Mirtur.

Aus dem Holze läßt sich das Harz auf ähnliche Weise wie das Jalappenharz aus der Jalappenwurzel darstellen. Es kommt völlig mit demjenigen Harz überein, welches von selbst aus den Guajakbäumen oder nach künstlich gemachten Einschnitten in die Bäume ausfließt, und unter dem Namen Gum. Guajac., Resina nativa in den Handel gebracht wird. Dieses kommt in unförmlichen, großen, harten Stücken zu uns. Auf der äußern, der Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesenen Oberfläche ist es grünlich, innerlich röthlichbraun oder auch grünlichbraun. Dabei ist es durchscheinend, ins Durchsichtige übergehend, auf dem Bruche glänzend, spröde, zerrieben ein graulichweißes, bald ins grünliche übergehendes Pulver gebend, beim Kauen zähe werdend und beim Erwärmen einen balsamisch süßlichen Geruch verbreitend, der besonders, wenn das Harz auf glühende Kohlen geworfen wird, in dem dadurch entstehenden, die Lungen stark reitzenden Rauche sehr merklich ist. Das durch Ausziehen mit Alkohol erhaltene Harz ist meistens dunkelbraun, fast undurchsichtig, sich im sehr reinen Zustande ebenfalls mit einem grünen Staube bedeckend. Der Geschmack des Harzes ist süßlichbitter, dabei aber besonders im Schlunde merklich scharf und kratzend. Im reinsten Zustande soll es jedoch nach Trommsdorff geschmacklos seyn und der kratzende Geschmack von dem damit verbundenen kratzenden Extractivstoff (Guajacin s. 1. B. S. 700) herrühren. Das spec. Gewicht des Harzes beträgt nach Herberger 1,2184. Es erweicht nicht in der Hand, wird aber beim Kauen zähe. Es ist reichlich, mit mehr oder weniger brauner Farbe, in Alkohol, auch in Äther und Kreosot löslich; die alkoholische Auflösung gibt mit Wasser eine Milch, die sich filtriren läßt; Salpetersäure bewirkt darin ein graues, Schwefelsäure ein blaßgrünes Präcipitat, Essigsäure aber keine Fällung. Mit Seifengeist gibt diese Guajaktinktur ein gelbes Gemisch, aus welchem sich durch Wasser das Harz nicht fällen läßt. In kaltem Terpentinöl löst es sich nur spurweise auf, in erhitztem bedeutend mehr, doch fällt das Harz beim Erkalten wieder meistens heraus. In fetten Ölen ist es unlöslich. Wasser nimmt durch anhaltendes Kochen etwa 0,16 aus dem Harze auf; die Lösung ist, so lange sie heiß bleibt, blaugrün; beim Erkalten scheidet sich das Aufgelöste größtentheils aus, und die wässerige Lösung erscheint dann trübe und bräunlichgelb. Das Guajakharz geht mit den Basen Verbindungen ein. Ätzkali- und Ätznatrumlauge lösen es leicht zu einer rothbraunen, oder grünbraunen Flüssigkeit auf, die schwach gewürzhaft und beißend schmeckt, aber durch überschüssiges Alkali nicht gefällt wird. Dagegen bringen Salz-

Digitized by Google

säure und Schwefelsäure darin dicke, fleischfarbige, in kochendem Wasser, aber nicht in Äther lösliche Niederschläge hervor; Salpetersäure fällt sie braun oder grünlichblau, und bei Sättigung der überschüssigen Säure grün. Gegen kohlensaures Kali und Natrum verhält sich das Harz auf gleiche Weise wie zu den Ätzkalien. Von gasförmigem Ammoniak verschlucken 100 Theile Harz 7,5, damit eine in Wasser fast unlösliche Verbindung bildend, die sich aber in überschüssiger Ätzammoniakflüssigkeit löst. Die Auflösung des Harzkalis fällt essigsaure Baryterde rothweiß und essigsaure Kalkerde gelblichweiß; auch nimmt Kalkerde beim Kochen mit Guajaktinktur alles Harz mit gelblicher Farbe auf zu einem Harzkalk, der nach dem Trocknen, mit einer glühenden Kohle berührt, gleich faulem Holze fortglimmt, der nicht in Ätzlauge löslich, aber durch ein Gemisch aus Säure und Alkohol zersetzbar ist. Mit der Bleizuckerauflösung gibt die Guajaktinktur einen gelben, und mit den Bleisalzen einen braunen, aus Harz und Bleioxyd bestehenden Präcipitat. Fügt man zur Guajaktinktur schwefelsaures, salpetersaures oder essigsaures Kupferoxyd und zugleich Blausäure, so fällt Kupfercyanür nieder, und die Flüssigkeit geht durch Grün und Blau in Braun über, worauf sich die grüne Farbe nicht wieder hervorrufen läßt. Mischt man die Flüssigkeit, während sie schön blau ist, mit Wasser, so erhält man einen blauen kupferfreien Niederschlag, welcher sich nicht in Äther und Säure, aber in Alkohol mit blauer, in Ammoniak mit grüner Farbe löst, welche beide Farben jedoch bald in Gelb übergehen. Das Chloreisen färbt die Guajaktinktur stark blau. Mit Queckſilberoxydul bildet das Harz eine blaugraue Verbindung; wird die Auflösung des Guajakharzkali durch Queckſilbersublimat im Überschuß gefällt, und das Gemenge nachher gelinde bis nahe an den Siedpunkt erhitzt, so bildet sich ein blauer Niederschlag, der ein Gemenge von einem blauen Harze und einem Harzqueckſilberoxyd ist. Das blaue Harz (Guajakharzoxyd) kann durch Alkohol ausgezogen und durch gelindes Abdampfen für sich dargestellt werden. Es ist tief dunkelblau, wird aber durch Kali unter Zersetzung gelöst und verliert dabei augenblicklich seine Farbe; durch Schwefel- und Salzsäure wird das blaue Harz entfärbt und nicht weiter angegriffen. Durch bloßes Schmelzen scheint es augenblicklich zu gewöhnlichem Guajakharz reduzirt werden zu können; so leicht es übrigens desoxydirt wird, so gerne läßt es sich auch zu einem braunen Oxyd höher oxydiren.

Gegen die Säuren verhält sich das Guajakharz wie folgt: Concentrirte Schwefelsäure gibt mit demselben eine dunkelrothe Lösung, die durch Alkalien gefällt wird. Concentrirte Essigsäure löst das Harz schon in der Kälte auf; die Auflösung wird durch Wasser gefällt. Concentrirte Salpetersäure löst das Harz unter Salpetergasentwicklung und Kohlensäurebildung mit grüner Farbe auf; verdünnte Salpetersäure hinterläßt dabei einen braunen, harzigen Rückstand, der bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure in künstlichen Gerbstoff übergeht. Chlorgas und wässeriges Chlor färben das Guajakharzpulver schnell grün, dann blau, dann braun; zugefügtes Ammoniak verwandelt das Braun wieder in Grün, und färbt sich dann wieder eben so mit Chlor, auch

Digitized by Google

erzeugt Chlor in der Guajaktinktur einen blauen Niederschlag. Die alkoholische Guajaktinktur wird durch wenig Salpetersäure (nach Gmelin bloß dann, wenn sie salpetrige Säure enthält) grün; aus dieser Flüssigkeit fällt wenig Wasser ein grünes Harz, worauf die Flüssigkeit blau wird; setzt man zu dieser noch mehr Wasser, so entsteht ein blauer Niederschlag; die Flüssigkeit, jetzt dunkelbraun geworden, läßt zuletzt eine dunkelbraune Materie fallen. Versüßter Salpetergeist, wenn er nicht ganz säurefrei ist, färbt das Guajakharzpulver, so wie die Guajaktinktur, blau, und auf Zusatz von Wasser zu der blau gewordenen Tinktur schlägt sich das Guajakharz als ein lockeres, hell azurblaues Pulver nieder, dessen Farbe aber bald in grün oder weißgrün übergeht.

Diese Farbenveränderungen, welche das Guajakharz erfährt, beruhen auf einer Oxydation desselben zu blauem und grünem Harzoxyd. Sie wird aber nicht nur durch Säuren, Salzbilder und Metallsalze, sondern auch, und zwar in vorzüglichem Grade, a.) durch Gase unter Mitwirkung gewisser Lichtstrahlen und b.) durch organische Stoffe und Stoffgemenge vermittelt. So wird das Guajakpulver und das mit alkoholischer Guajaklösung befeuchtete Papier in Sauerstoffgas (auch in atmosphärischer Luft) bei Zutritt des farblosen oder violetten Lichts grün; im rothen Strahle oder im kohlensauren Gase findet aber Reduktion des Grün zu Gelb statt. Das grün gewordene Papier wird auch durch Erhitzen in einem silbernen Löffel wieder gelb. Das Guajakharzpulver bläut sich ferner unter Luftzutritt mit Kleber und solchen Mehlen, die viel Kleber enthalten; mit kalt bereiteter oder auch erwärmter Lösung von arabischem Gummi; daher das allmählige Blau- und Grünwerden der Mixturen, in welchen Guajakharz vermittelst arabischem Gummi verbreitet ist. Die Farbenveränderung erfolgt aber nicht mehr, wenn das Harz einer mit kochendem Wasser bereiteten Gummilösung zugesetzt wird. Auch wird eine Guajaktinktur, welche 14 Tage in einem verkorkten Glase gestanden hat, nicht mehr durch arabisches Gummi gebläut. Milch bläut ebenfalls die Guajaktinktur, verliert aber diese Eigenschaft durch die Siedhitze. Fällt man die Milch durch Alkohol, so bläut nicht die Molke, sondern blos der Käse das Guajak; doch wird ihm diese Eigenschaft benommen, wenn man allen Alkohol durchs Auspressen entfernt. Beim Kneten des Guajakharzes mit Seife wird ersteres ebenfalls gebläut, durch Zusatz trocknen Süßholz- oder Chinawurzelpulvers wird aber diese blaue Färbung gehindert. Nach Planche (Trommsd. n. J. IV. 2. S. 161) wird die Guajaktinktur auch ohne Einwirkung von Licht gebläut beim Auftröpfeln auf Scheiben folgender frischer Wurzeln: Allium Cepa, Asparagus offic., Althaea offic., Angelica Arch., Arctium Lappa, Brassica Napus, Borago off., Cochlearia Armoracia und off., Cichorium Intybus, Colchicum autumnale, Daucus Carota, Eryngium campestre, Fumaria offic., Glycyrrhiza glabra, Inula Helenium, Iris germanica, Leontodon Taraxacum, Nymphaea alba, Rumex acetosa, Symphytum off, Solanum tuberosum, Saponaria offic. u. a. m. Bei Cichorium Intybus bringt auch der Saft die blaue Färbung hervor.

Digitized by Google

Die meisten dieser Wurzeln verlieren beim Trocknen und zum Theil schon beim Erhitzen bis zu 100° ihre bläuende Kraft. Auch bläut sich die Guajaktinktur nicht mit den frischen Wurzeln von Fragaria vesca, Rumex acutus, Polypodium Filix mas u. s. w.

Wird das Guajakharz der trocknen Destillation unterworfen, so richten sich die Produkte, wie Unverdorben angibt, nach der Höhe der Destillirgefäße. Bei Anwendung niedriger Retorten geht zuerst ein dünnflüssiges Öl mit wenig wässeriger Flüssigkeit über, dann ein schwarzer Theer. Das dünnflüssige Öl zerfällt bei der Rectification mit Kali und nochmaliger Destillation in ein flüchtigeres, spec. leichteres und in ein minder flüchtiges Öl, das spec. schwerer als Wasser ist.

Unverdorben (Poggend. Annal. XVI. 369) hat gezeigt, daß das Guajakharz aus einem Gemenge von zweien besteht, daß das eine, welches in Ätzammoniakflüssigkeit in allen Verhältnissen löslich ist, nur höchst wenig vom Gewicht des Guajakharzes ausmacht, das andere dagegen mit nicht im Überschuß angewandter Ammoniakflüssigkeit sich zu einer theerartigen Masse verbindet, die wenigstens 6000 Theile Wasser zur Auflösung erfordert und beim Kochen leicht ihren Ammoniakgehalt verliert. In Überschuß von Ammoniakflüssigkeit ist jedoch das letztere Harz völlig löslich.

Righini (s. pharm. C. B. 1836. S. 646) schied aus dem Guajakholz durch Behandlung mit Alkohol ein braunes Harz ab, von schuppigem Bruch und aromatischem Geruche, welches dem Harz der Vanille sehr ähnlich war. Wenn man die alkoholische Guajaktinktur Behufs der Gewinnung dieses Harzes destillirt, so bleibt neben dem Harze noch eine milchige Flüssigkeit zurück, welche, für sich abgedampft, ein Extract gibt, das sich mit dem Harze zu einer homogenen Masse zusammenschmelzen läßt. Diese milchige Flüssigkeit enthält einen scharfen öligen Stoff und gummigen Extractivstoff. Macht man sie mit Bittererde zu einem Brei und destillirt diesen, so erhält man ein klares, aromatisches Destillat und einen Rückstand, welcher, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, eine eigenthümliche, weiße, in Alkohol lösliche und aus dieser Lösung in Nadeln krystallisirende Säure liefert. Diese Säure, Guajaksäure, auf den ersten Anblick der Benzoesäure ähnelnd, ist aber durch viele Eigenschaften von derselben bestimmt verschieden.

Das braune, von der milchigen Flüssigkeit getrennte Guajakharz enthält weder freie, noch gebundene Säure; mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, löst es sich nur wenig auf, aber Vanillengeruch entwickelt sich. Ammoniak erzeugt in der schwefels. Lösung keinen Niederschlag. Unterwirft man das Harz im Aschenbade der trocknen Destillation, so springt es auf, wird rothbraun, durchsichtig, nach und nach schwarz und glänzend; eine klare ätherartige Flüssigkeit von stechendem, nelkenartigem Geschmack und kreosotähnlichem Geruch geht über, und man erhält aus derselben in der That durch die gewöhnlichen Reinigungsmethoden ein sehr reines Kreosot. Das in der Retorte zurückbleibende Harz riecht noch stark nach Kreosot; gepulvert und mit dest. Wasser mehrmals gekocht, liefert es Kreosotwasser.

Digitized by Google

Das Guajakharz soll mit Geigenharz verfälscht vorkommen, welche Verfälschung sich auf ähnliche Weise, wie bei Jalappenharz angegeben worden ist, entdecken läßt, da das Guajakharzkali ebenso wie das Jalappenharzkali in Ätzlauge auflöslich ist. Übergießt man eine bestimmte Menge des zu prüfenden Harzes in einem Medizinglase mit dem vierfachen Gewichte rectifizirtem Terpentinöl und erhitzt das Gemenge bis beinahe zum Sieden, so wird das Terpentinöl nach dem völligen Erkalten wasserhell erscheinen, bei vorhandenem Colophonium aber eine braungelbe Farbe angenommen haben.

Aus Euphorbia officinalis und einigen andern Euphorbiumarten wird ein an der Luft erhärteter Milchsaft unter dem Namen Euphorbium in den Handel gebracht, aus welchem sich mittelst Alkohol ein eigenthümliches Harz abgesondert darstellen läßt. Dieses Harz ist röthlichbraun, durchscheinend, spröde, jedoch Eindrücke vom Nagel annehmend, von süßlichem Geruch und brennend scharfem, im Schlunde ein unerträglich kratzendes Gefühl erregendem Geschmack, und auf den thierischen Organismus als heftiges Gift wirkend. Es ist in Alkohol, Aether, Terpentin- und Mandelöl leicht, wenig in Ammoniakflüssigkeit, mehr in heißer Ätzlauge löslich und aus letzterer Auflösung durch Salzsäure fällbar. Mit concentrirter Salpetersäure entsteht eine gelbe, bittere Materie, nebst Spuren von Sauerkleesäure und Schleimsäure. Es schmilzt in der Hitze und verkohlt sich dann bei geringem Aufblähen mit benzoeartigem Geruch.

Buchner und Herberger (Rep. XXXVII. 213) unterwarfen das Euphorbiumharz einer ähnlichen Behandlung, wie sie beim Jalapenharze gethan hatten. Der basische Antheil, welchen sie Euphorbiin nennen, erscheint als eine das Licht stark brechende, in dünnen Schichten ungefärbte, wasserklare, in dichtern Massen schwach gelblich-röthliche, spröde, glänzende Masse von bitterlichem, im Schlunde schwach kratzendem Geschmack. In Alkohol löst es sich leicht auf, eben so in concentrirter Essig- und andern concentrirten Pflanzensäuren, dagegen ist es im Äther und in wässerigen Alkalien fast unlöslich. Der acide Bestandtheil des Euphorbiumharzes ist hellbraun, schmeckt bitter, sehr scharf und ist derjenige Bestandtheil, welcher dem Euphorbium die Eigenschaft ertheilt, im Schlunde die unerträglich kratzende Empfindung hervorzurufen. Er ist im Alkohol und wässerigen Alkalien leicht, in concentrirter Essigsäure und andern Säuren überhaupt schwer löslich. Nach Rose erhält man bei Behandlung des Euphorbiums mit kaltem Alkohol ein ungelöst bleibendes Harz, das, in kochendem Alkohol aufgelöst, durch freiwilliges Verdampfen der Lösung krystallisirt und durch öfteres Umkrystallisiren möglichst rein dargestellt werden kann. Es ist weniger weiß als das Elemiharz, löst sich etwas leichter als dieses in heißem Alkohol, die Lösung schmeckt höchst unbedeutend schwach, und läßt Lakmuspapier unverändert. Sie opalisirt nicht, wenn sie gesättigt ist, beim Erkalten, wie die des Elemiharzes, sondern scheidet sehr bald warzenförmige Krystallgruppen von Harz ab. Bei der trockenen Destillation liefert es einen sauer reagirenden, braunen Balsam, und ist dem krystallinischen, indifferenten Elemiharze ganz gleich zusammengesetzt. — Hie-

Digitized by Google

her scheint auch der scharfe harzartige Stoff der Farrenkrautwurzel zu gehören, der den Hauptbestandtheil des Extr. filic. aeth. ausmacht. — Das scharfe blasenziehende Princip der Seidelbastrinde scheint in einem Weichharz seinen Sitz zu haben (1. B. S. 723). — Das Hartharz der Meerzwiebeln schmeckt sehr bitter und scharf und scheint das bei Extr. Scill. (1. B. S. 744) erwähnte Scillitin als Hauptbestandtheil zu enthalten. — Das Bibergeilharz ist ein dunkelbraunes, hartes, bitter und scharf schmeckendes, im Wasser etwas, im Alkohol leicht, in absolutem Äther nicht lösliches Harz. Nach Bohn soll jedoch das Bibergeil kein eigentliches Harz enthalten, sondern dieses sich erst aus dem ätherischen Öl durch Alkohol bilden.

B. In Alkohol schwer lösliche Hartharze.

Der Bernstein, Agtstein (Succinum) kommt in mehreren Gegenden am Meeresufer und theils im Meere selbst vor. Das eigentliche Vaterland des Bernsteins ist aber das eigentliche Preußen, wo er längs den Küsten der Ostsee theils im aufgeschwemmten Lande, theils im Meer gefunden und bisweilen aus erstern auf bergmännische Art durch Stollen und Schachten gewonnen, aus dem Meer aber mit Netzen gefischt oder auch aus demselben bei durch Sturm bewegter See ausgeworfen wird. Der Bernstein kommt von sehr verschiedenen Farben vor, die Hauptfarbe ist jedoch die gelbe. Von dieser trifft man alle Schattirungen an, von der hellsten, beinahe ins Weiße übergehenden Nüance bis zum dunkelsten Oraniengelb. Die Bernsteinstücke sind von sehr verschiedener Größe; ein 13 Pfund wiegendes Bernsteinstück wurde in Ostpreußen zwischen Gumbinnen und Insterburg in einem Graben gefunden. Brewster brachte ein Stück Bernstein aus Indien mit von der Größe eines Kinderkopfs, das nach allen Richtungen von dünnen Adern krystallinischen kohlensauren Kalks durchschnitten war, übrigens das Ansehen gewöhnlichen Berusteins hatte. Der Bernstein ist eine harte, spröde, auf dem Bruche muschelige Substanz, von glänzend glatter Oberfläche, die in meistentheils halb durchsichtigen, auch wohl nur durchscheinenden Stücken vorkommt und einer schönen Politur fähig ist. Sein specif. Gew. ist 1,07. Durch gelindes Reiben, wobei er einen angenehmen Geruch verbreitet, wird er stark elektrisch; er war auch der erste Körper, an welchem man die elektrischen Eigenschaften bemerkte. Er ist fast geschmack- und geruchlos; auf glühende Kohlen gestreut verbreitet er aber einen ganz eigenthümlichen aromatischen Geruch. Einem brennenden Lichte genähert, entzündet sich der Bernstein und brennt bis zur völligen Verkohlung mit der lebhaftesten Flamme. An der Luft scheint er sich nicht zu verändern. Kaltes Wasser hat keine Wirkung auf denselben; nur wenn er im feingepulverten Zustande lange mit destillirtem Wasser in Berührung bleibt, löst dieses eine Spur Säure daraus auf. Auch heißes Wasser nimmt nur beim langen Kochen damit etwas Weniges einer braunen, balsamischen, sauer reagirenden Materie daraus auf. Wird Bernstein mit Wasser destillirt, so geht ein klares Destillat über, welches einen sehr ausgezeichneten bituminös-aromatischen Geruch und Geschmack besitzt, und in welchem Gehlen Bernsteinsäure fand. Starker Alkohol löst beim anhaltenden

Digitized by Google

Digeriren ½ bis ¼ vom Gewichte des Bernsteins auf; die aufgelöste Menge fällt um so größer aus, je dunkler die Farbe des Bernsteins ist. Die alkoholische Auflösung trübt sich beim Erkalten und ein großer Antheil des aufgelösten Harzes scheidet sich aus. Auch Äther nimmt in der Wärme etwas Harz aus dem Bernstein auf. Flüchtige und fette Öle zeigen nur eine geringe auflösende Wirkung auf den Bernstein, wenn er nicht durch Schmelzen in seiner Mischung verändert worden ist. Durch Kochen in Leinöl wird er jedoch weich, so daß er sich biegen und pressen läßt; auch verliert der trübe und wolkige Bernstein durch dieses Sieden in Leinöl (wobei man nur das Springen durch schnellen Temperaturwechsel zu vermeiden suchen muß) öfters seine Fehler. Auch Schwefelalkohol erweicht den natürlichen rohen Bernstein blos, etwas weißes Harz ausziehend, und die zurückbleibende aufgeschwollene Masse gibt sodann, mit Wasser ausgekocht, Bernsteinsäure. In Ätzlauge löst er sich zu einer mit Wasser und Alkohol mischbaren Flüssigkeit auf. Die Salpetersäure greift das Pulver in der Hitze an, damit beim fortwährenden Erhitzen eine syrupartige Flüssigkeit bildend, während ein anderer Theil der harzigen schaumigen Masse unaufgelöst auf der Säure schwimmt. Salzsäure gibt mit dem Bernstein ein krystallinisches Pulver, welches mit der Honigsteinsäure übereinkommt. Bei + 250° R. schmilzt er unter starkem Aufblähen, dabei aber seine Durchsichtigkeit verlierend, und gibt bei der trocknen Destillation die bei Acid. succin. erwähnten Produkte. Das sich hierbei zuletzt im Retortenhals sublimirende wachsartige Harz (Vogel's Bernsteincampher) erscheint, von dem anhängenden Öl durch Kochen mit Wasser, Schmelzen und Behandeln mit Äther gereinigt, als gelbe glimmerartige Blättchen, die weder im Wasser noch im Alkohol, und kaum im Äther, in den Alkalien und den meisten Säuren löslich sind.

Über den Ursprung des Bernsteins hatte man verschiedene Meinungen aufgestellt. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß er vegetabilischen Ursprungs ist und von einem Baum abstamme, der erst bei der letzten Revolution, welche die Erde erlitt, untergegangen sei. Göppert hält den Bernstein für ein verändertes Harz verschiedener Bäume aus der Familie der Coniferen.

Der Bernstein besteht nach Berzelius (Poggend. Ann. XII. S. 41) aus einem Gemisch von einem flüchtigen Öle, zwei im Alkohol und Äther löslichen Harzen, Bernsteinsäure und einem ohne Veränderung in allen Lösungsmitteln unlöslichen Erdharz, welches den Hauptbestandtheil des Bernsteins ausmacht. Diese Harze werden aus dem Bernstein geschieden, wenn man das Bernsteinpulver durch warmen absoluten Alkohol auszieht, die Auflösung durch Kochen mit Wasser vom flüchtigen Öl und der Bernsteinsäure befreit, und hierauf verdunstet. Aus der Lösung des gelben Harzgemisches in kochendem Alkohol von 0,84 spezif. Gewicht scheidet sich das wenig im kalten Alkohol lösliche Harz als ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver aus, das in Äther und kochendem Alkohol löslich ist, während das andere im Alkohol, so wie im Äther leicht lösliche Harz erst beim gänzlichen Verdampfen der von dem ausgeschiedenen Harz getrennten Flüssigkeit erhalten wird. Das Ge-

Digitized by Google

misch beider Harze ist in Kalilauge löslich, besitzt eine gelbe Farbe, wird bei 100 weich und wird in stärkerer Hitze durchsichtig.

Copal. Kopal. Der Kopal (Gummi Copal) soll aus mehreren Arten Hymenaea, Trachylobium und Vouapa ausfließen, dürfte aber ebenfalls (seiner Aehnlichkeit wegen mit Bernstein) ein Erdharz seyn. Es kommen 3 Sorten im Handel vor, die nach Schindler (pharm. Centralb. 1835. S. 52) ganz verschieden von einander sind und von denen man wenig mehr weiß, als daß sie Kopal genannt und zu Firnissen benutzt werden. Von dem ostindischen, auch afrikanischen Copal ist uns fast nichts mehr als einige Bezugörter bekannt. Der Copal ist ein blaßgelbes, durchsichtiges oder bräunlichgelbes, durchscheinendes, hartes, klingendes Harz. Die beste Sorte ist der ostindische Copal, welche unregelmäßige, außen rauhe, kugelige Stücken (Kugelcopal) von 1,045 bis 1,130 spec. Gew. darstellt; er ist der hellste, weniger hart als der westindische oder amerikanische, stets beschabt, erwärmt angenehm riechend, und liefert die schönsten Firnisse. Er ist geschmacklos und bei gewöhnlicher Temperatur ohne Geruch, ist ziemlich leicht zerreiblich und läßt sich leicht mit der Messerspitze schaben. Am Feuer wird er weich, schmilzt nur bei starkem Feuer, doch leichter als die beiden andern Sorten Copal; wird dabei der Zutritt der Luft abgehalten, das Feuer mäßig regiert und solche Gefäße angewandt, daß die sich bildenden Flüssigkeiten bequem entweichen können, so ist dieser Copal nach dem Schmelzen kaum mehr gefärbt, als vorher. Bei der trocknen Destillation gibt er keine Bernsteinsäure. Von Alkohol, selbst absolutem, wird er nur höchst unbedeutend aufgelöst; beim Kochen mit absol. Alkohol schwillt er zu einer zähen, elastischen Substanz auf; wird aber feines Kopalpulver durch mehrere Monate an einem luftigen Ort der Einwirkung der Luft überlassen oder dem Kopal Kampher zugesetzt, oder derselbe, mit Ammoniak befeuchtet, in einem wohlverschlossenen Gefäße bis zur gallertartigen Massenbildung stehen gelassen, dann mit kleinen Portionen Alkohol behandelt, so löst er sich besser darin auf und bildet auf die letzte Art eine wasserklare Auflösung. Auch wird eine Auflösung bewirkt, wenn man Kopal in den Dämpfen von kochendem Alkohol aufhängt, worin er nach und nach zergeht, in die Flüssigkeit tropft und sich darin auflöst. In Aether schwillt der Kopal auf und ist dann vollständig darin löslich. Wird die in Aether aufgequollene Masse bis zum anfangenden Kochen erhitzt und dann mit kleinen Mengen heißen Alkohols (von 0,82—91 PC.) vermischt und umgeschüttelt, so löst sie sich darin zu einer vollständig klaren Flüssigkeit auf, die auf diese Weise verdünnt werden kann. Setzt man den Alkohol kalt oder auf einmal zu, so gerinnt die Masse und löst sich nicht weiter auf. Aetzlauge löst den Kopal, besonders mit Beihülfe der Wärme, auf, bei welcher Auflösung sich ein aromatischer, dem Kopaivabalsam nicht unähnlicher Geruch verbreitet. Die Auflösung läßt aber in der Kälte ein Harz als trübe Gallerte fallen, während ein anderes aufgelöst bleibt. Altes Terpentinöl hat nach Schindler (am ang. Ort) wenig Wirkung auf den ostindischen Kopal, weniger altes löst ihn vollkommen, kann aber nicht mehr als gleiche Theile ver-

Digitized by Google

tragen, sonst scheiden sich Harztheile aus, von rektifizirtem oder auch mit Schwefel digerirtem Oel kann, ohne daß sich Harz ausscheidet, das doppelte Gewicht, aber nicht mehr, ohne Trübung zugesetzt werden. Altes dickliches Rosmarinöl wirkt blos aufquellend, frisches rektifizirtes oder rohes, wie es im Handel vorkommt, wofern es nur gut conservirt ist, löst denselben in jedem Verhältnisse zu einer hellgelblichen, bei gleichen Theilen schon leicht flüssigen Lösung. Die Lösung mit 2 Theilen Terpentinöl ist stets auch sehr dick.

Die zweite Sorte Kopal, Westindischer oder Amerikanischer genannt, kommt in fast durchgängig flachen Stücken vor, von großer Härte, rauhem Äußern und geruch- und geschmacklos. Von Farbe ist er mehr gelblich, nie so farblos wie der vorige. Er kommt von den Antillen, Meriko und Nordamerika zu uns. Nach Lemery soll seine große Härte vom längeren Liegen in Wasser herrühren. Wegen seiner großen Härte wäre es nicht unpassend, denselben Steinkopal zu nennen. Rektifizirtes Terpentinöl vermag erst nach längerer Digestion eine geringe Lösung, und durch die anhaltende Erhitzung ist schon Färbung eingetreten. Frisches Rosmarinöl vermag nur Aufschwellung, keine Lösung zu bewirken. Er schmilzt noch einmal so schwer, als der Kugelkopal und liefert dabei weniger saures Wasser, aber sehr viel Brandöl. Bei Luftzutritt geschmolzen, wird derselbe ganz schwarz, auch muß man zum Schmelzen ein Gefäß wählen, wobei das Brandöl leicht getrennt wird; das öftere Zurückfließen verursacht auch Schwärzung. Nachdem der Kopal nicht mehr schäumt, ist die Schmelzung beendet. Ist dieselbe nicht lange genug fortgesetzt worden, oder wendet man zur Lösung ein sehr harziges Terpentinöl an, so tritt Abscheidung von unzersetztem Kopalharz ein.

Die dritte Sorte, jetzt unter demselben Namen (Westindisch Kopal) ist früher wohl für ostindische Waare verkauft worden. Er kommt in converconcaven Stücken bis zu 8 Unzen vor. Die äußere Rinde ist abgeschabt. Reste von Holzrinde sind häufig wahrzunehmen, noch häufiger finden sich aber Insekten darin, so, daß kaum ein nußgroßes Stück insektenleer gefunden wird. Die Härte ist sehr gering; in der Wärme erleidet er Eindrücke, in der Kälte ist er leicht zu zerschlagen. Schindler nennt diesen Kopal Insektencopal. Seine Farbe ist wie die des Steinkopals; gegen Rosmarinöl und Terpentinöl verhält er sich ebenso wie dieser. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen dem der beiden vorigen Kopale. Beim Schmelzen gibt er weniger Säure und Wasser, als ersterer, aber sehr viel Öl, sowohl ätherisches als brenzliches. Beim Schmelzen ist ganz dasselbe wie beim Steincopal zu beobachten. Unverdorben hat den afrikanischen Kopal analysirt, und darin 5 verschiedene Harze gefunden. Die Analyse wurde nach folgendem Plan durchgeführt: 1.) Gepulverter Kopal wird mit Alkohol von 67 PC. so lange ausgezogen, als dieser noch etwas aufnimmt; 2.) der Rückstand wird vollkommen mit absolutem Alkohol ausgezogen; 3.) was nun noch ungelöst ist, wird mit der Hälfte seines Gewichts Kalihydrat, in 77procentigem Alkohol aufgelöst, behandelt und 4.) die alsdann ungelöst bleibende Masse mit alkoholhaltigem Wasser von 25 PC. Alkoholgehalt behandelt.

Digitized by Google

1.) Der 67 PC. Alkohol löst 2 Harze auf, die sich entweder auf die Weise trennen lassen, daß man eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd in derselben Alkoholart zusetzt, oder daß man den Alkohol abdestillirt, das Harz mit Kali verbindet und seine Auflösung mit dem Kupfersalz fällt. Beide Harze schlagen sich in Verbindung mit dem Kupferoxyde nieder, allein die Kupferverbindung des einen ist in Äther löslich, die des andern dagegen nicht. Das Harz, dessen Verbindung mit Kupferoxyd in Äther löslich ist, nennt Berzelius Alpha, und das andere Beta. Beide Harze werden durch Salzsäure vom Kupferoxyd geschieden. 2.) Der Rückstand von Kopal, der vom 67proc. Alkohol nicht aufgelöst wird, ist weich und klebrig. Er wurde mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht, der noch sehr viel Alpha- und Betaharz nebst einem dritten Harz auflöste, welches den Namen Gammaharz erhielt. Als diese Auflösung mit einem großen Überschuß einer concentrirten Kalihydrat-Auflösung versetzt wurde, so blieb das Alphaharzkali in der Flüssigkeit zurück, und das Beta- und Gammaharz wurden gefällt. Diese wurden alsdann durch Schwefelsäure, die das Kali auszog, und wasserfreien Alkohol, welcher aus dem Harzgemisch das Betaharz auszog und das Gammaharz zurückließ, geschieden. 3.) Was der absolute Alkohol ungelöst ließ, wurde mit 76proc. Alkohol, worin des Rückstandes halbes Gewicht Kalihydrat aufgelöst war, gekocht. Diese Behandlung gründet sich darauf, daß das Gammaharz, wiewohl unlöslich in wasserfreiem Alkohol, sich doch in dem 76procentigen auflöst. Aus dem so erhaltenen und in Wasser gelösten Gammakali konnte das Harz durch Kochen in Form eines feinen weißen Mehls niedergeschlagen werden. 4.) Der nach der Behandlung mit der spirituösen Kalilösung zurückbleibende Kopalrückstand war ein mit einem indifferenten Harz gemengtes Harzkali. Das Harzkali wurde mit 25procentigem Branntwein ausgezogen und durch Salzsäure zersetzt, wobei sich das Harz in Gestalt einer Gallert abschied, die beim Aufkochen zu einem Mehl zerfiel. Dasselbe hat den Namen Deltaharz des Kopals erhalten. Das indifferente Harz, welches nach diesen Behandlungen den letzten Rückstand von Kopal ausmacht, nennt Berzelius Epsilonharz. Es beträgt 8 Procent am Gewicht des Kopals.

Unverdorben hat auch den gerösteten und geschmolzenen Kopal analysirt. Beim Rösten entweicht ein flüchtigeres und ein weniger flüchtiges Öl, die beide Mitteldinge zwischen flüchtigem Öl und Brandöl, vielleicht Gemenge beider Arten sind, und zuletzt kommt auch Brandharz. In dem geschmolzenen Rückstand findet man die Harze Alpha und Beta. Die übrigen sind verändert und haben durch diese Veränderung eine größere Löslichkeit erlangt. Wird der geschmolzene Kopal zuerst mit 67procentigem Alkohol behandelt, so zieht dieser das Alpha- und Betaharz aus. Aus dem Rückstande nimmt absoluter Alkohol dasjenige Harz auf, welches die Hauptmasse des geschmolzenen Kopals ausmacht. Es wird vom Alkohol von 86 PC. aufgelöst, desgleichen von Terpentinöl und fetten Ölen. Es verbindet sich mit seinem halben Gewicht Alkohol zu einem Körper, der bei gewöhnlicher Lufttemperatur

Digitized by Google

hart und fest ist, aber bei + 85° und darüber wie ein Öl fließt. Der Alkohol dunstet dann allmählig davon ab und es bleibt zuletzt nur geschmolzenes Harz zurück. Das im wasserfreien Alkohol unlösliche Harz hat noch einige Charaktere des Deltaharzes behalten. Es ist in Äther, Terpentinöl und fetten Ölen löslich.

Das Asphalt, Judenpech, Bergpech ist ein Erdharz, welches sowohl auf dem todten Meere und einigen andern Seen Asiens und Europens schwimmend, als auch in Gebirgsgruben Frankreichs, Sachsens, Dänemarks u. s. w. angetroffen wird. Es ist schwarz, undurchsichtig, von 1,13 sp. Gew., auf dem Bruche glänzend, glatt, im Äußern das Ansehen eines reinen schwarzen Pechs besitzend, im gepulverten Zustand ein dunkelbraunes und auf Papier braun abfärbendes Pulver gebend und beim Reiben Harzelektrizität annehmend. Es ist geruch- und geschmacklos, beim Reiben entwickelt es aber einen empyreumatischen Geruch nach Steinöl, den es angezündet noch mehr bemerken läßt, wo es dann mit lebhafter Flamme und Rauch verbrennt, ohne dabei einen merklichen Rückstand zu hinterlassen. In der Wärme schmilzt es, liefert bei der trocknen Destillation eine bedeutende Menge brenzliches Öl (s. Ol. Asphalt. S. 238), ein schwach ammoniakalisches Wasser und hinterläßt eine bei der Einäscherung erdige und metallische Theile gebende Kohle. In Wasser ist das Asphalt unauflöslich, der Alkohol zieht aber daraus eine grünliche Farbe aus, der Äther dagegen ist ohne Einwirkung darauf. Durch Einwirkung von Salpetersäure wird das Asphalt zuerst in eine harzähnliche und zuletzt in eine gerbstoffähnliche Substanz verwandelt. Terpentinöl, Rosmarinöl, Mohnöl, Rüböl lösen das Asphalt auf, hinterlassen jedoch einen mehr oder weniger bedeutenden Rückstand. Ätzlauge löst sehr viel Asphalt mit schwarzer Farbe auf, kohlensaures Kali und Ammoniak nur wenig. — Der sich in verschiedenen Gegenden findende Asphalt scheint nicht völlig identisch zu seyn. Der ägyptische wird als der beste angesehen; er hat eine glänzend schwarze Farbe, ist sehr leicht mit asant- oder lauchartigem Geruch schmelzbar und in Terpentinöl unlöslich. Diesem zunächst steht das neapolitanische (weiche und flüssige), welches in Öl sich leicht auflöst. Diesem kommt der in England und besonders in London beim Verbrennen von Pech, Colophonium oder Leinöl mit Colophon als Rückstand erzeugte sehr nahe. Das aus Gastheer gewonnene Asphalt ist aber zum schwarzen Lack nicht anwendbar.

Bei der trocknen Destillation organischer Substanzen (s. 1. B. S. 16) geht ein braunes dickes Öl über, welches, nochmals mit Wasser destillirt, im Rückstande ein schwarzes, durchaus nicht flüchtiges Pech zurücklässt, welches Berzelius Brandharz genannt hat. Dieses Brandharz macht eine große Classe von Verbindungen aus, welche Harzen ähnlich sind und sich in 2 Classen theilen. Die eine derselben wird bei denjenigen Destillationen gebildet, bei denen eine saure, Essigsäure enthaltende Flüssigkeit entsteht, die andere Classe dagegen, wenn statt der sauren Flüssigkeit eine ammoniakalische Flüssigkeit erzeugt wird. Das saure Brandharz besteht der Hauptmasse nach aus der veränderten, leicht oxydablen Substanz der trocknen Destillation, verbun-

Digitized by Google

den zum Theil mit mehr oder weniger verändertem Harze, Essigsäure und den flüchtigen Produkten der trocknen Destillation (s. S. 254). Wasser zersetzt diese Verbindung beim Kochen bis zu einem gewissen Grade; Harz mit mehr Säure wird vom Wasser aufgelöst, beim Verdunsten verfliegt aber der Überschuß von Säure, und das Harz bleibt minder löslich zurück. Durch fortgesetztes Auskochen mit Wasser werden die Eigenschaften des Brandharzes allmählig verändert; es reagirt nicht mehr sauer und besteht nun aus einem pulverförmigen schwarzbraunen Körper, der nicht in Alkohol, aber in Ätzlauge mit schwarzer Farbe aufgelöst wird. Das darin Gelöste verhält sich nach der Fällung mit Säure wie Humus, der mit Kalk verbunden war. Durch fortgesetzte trockene Destillation des sauren Brandharzes, bis der Rückstand verkohlt ist, und durch Umdestilliren des dickflüssigen, braunen, brenzlichen Öls mit Wasser erhält man als Rückstand das nicht saure Brandharz, welches weich, zähe, in Ätzlauge und Alkohol nur theilweise, in Äther aber völlig löslich ist. — Das Ol. Corn. Cerv. foetid. liefert bei der Destillation mit ½ Kali und 6 Theilen Wasser einen Theer, der, mittelst Essigsäure und nochmaliger Destillation mit Wasser gereinigt, in alkoholischer Kalilösung zum Theil gelöst, bei der Verbindung der Lösung mit Wasser ein schwarzes, in Kali unlösliches, dann beim Zusatz von Säuren ein schwarzes, mit Alkalien und Basen überhaupt salzartig verbindbares Brandharz gibt. Der nicht in alkoholischer Kalilösung lösliche Theil der Harzmasse theilt Äther ein braunschwarzes, auch in Ölen, nicht in Alkohol und Ätzlauge lösliches Harz mit, und es bleibt ein eigner, nur in Vitriolöl löslicher Rückstand.

Weichharze.

Die Weichharze sind bei der gewöhnlichen Temperatur weich, salbenartig und fließen leichter und dünner als das Hartharz. Übrigens hält man es noch nicht für ausgemacht, ob die Weichharze eine eigene Gattung Harz oder vielmehr eine solche Art Hartharze sind, die mit besonderer Verwandtschaft gegen das Wasser (so, daß sie dasselbe unter den gewöhnlichen Umständen nicht fahren lassen) begabt und somit Hartharzhydrate, oder eine Verbindung von Hartharz mit schmierigem Pflanzenfette sind. Daß viele Weichharze Hydrate sind, die nach Verlust des Wassers als Hartharze erscheinen können, wird aus der Erfahrung wahrscheinlich, daß das Jalapenharz nach seiner Abscheidung von Alkohol durch Wasser sich als ein Weichharz darstellt, welches erst durch Austrocknen hart wird und durch Wasser seine Klebrigkeit wieder erlangt. Daß aber auch bei manchen Weichharzen flüchtiges und fettes Öl und Säure im Spiel sey, ergibt sich aus den Erfahrungen über viele weich scheinende Harze, welche beim Destilliren mit Wasser oder für sich unter Verlust des flüchtigen Öls hart werden.

In Alkohol leicht auflösliche Weichharze sind:

Das Harz der Pappelknospen, welches aber, an der Luft liegend, bald fest wird; dann noch mehrere Weichharze, die bereits bei dem hartharzigen Antheil mit erwähnt worden sind.

Digitized by Google

Zu den bittern, in Alkohol leicht löslichen Weichharzen gehört das Weichharz der Myrrhe, welches durch Ausziehen der Myrrhe mit Äther, wobei das Hartharz derselben zurückbleibt, erhalten wird, — das Harz von Ledum palustre, Lycopus europaeus etc.

Das Harz der Gratiola officinal. macht den wirksamen Bestandtheil des Extr. gratiol. (1. B. S. 700) aus; es ist weich, an der Luft allmählig erhärtend, anfangs süß, dann sehr bitter schmeckend, drastisch purgirend wirkend und sich in Salzlösungen auflösend. Vermöge der letztern Eigenschaft, da die Pflanze viele salzige Theile enthält, geht es in die wässerige Abkochung derselben und in das durch Auskochen der Pflanze bereitete Extract als Bestandtheil über. — Das Coloquintenharz ist oben bei Extract. Colocynth. (1. B. S. 685) als Coloquintenbitter beschrieben worden.

Scharfe Weichharze sind: Das Harz der Angelica Archangelica (s. 1. B. S. 663 Extract. Angelic.), das Harz der Arnica montana (s. Extr. Arnicae), das Harz der Bibernell (aus der Wurzel von Pimpinella saxifraga), welches Extractconsistenz besitzt, scharf und kratzend schmeckt, — das Harz der Wurzel von Inula Helenium (s. 1. B. S. 701), — das Harz der Violenwurzel von Iris Florentina, von braungelber Farbe, schmieriger Consistenz, scharf und brennend schmeckend, — das Harz des schwarzen und des spanischen Pfeffers, welches äußerst scharf und brennend schmeckt; das erstere, aus Piper nigrum erhalten, durch Auswaschen des alkoholischen Extracts mit Wasser, Auflösen des Rückstandes in heißem Alkohol, wo beim Erkalten das Piperin (1. B. 729) herauskrystallisirt, und durch nachheriges Verdunsten der Auflösung zur Extractdicke, hat eine grüne Farbe, liefert bei der Destillation mit Wasser ein gewürzhaftes, nicht scharfes Destillat und ist zwar leicht in Alkohol und Äther, nicht aber in flüchtigen Oleu löslich. Das Harz des spanischen Pfeffers (Capsicum annuum) wird durch Ausziehen des alkoholischen Extracts mit Äther und Verdunsten desselben dargestellt. Es ist gelbroth oder rothbraun, dickflüssig und verdickt am Sonnenlichte zu einer wachsartigen Materie. Das Harz der Bertramwurzel von Anthemis Pyrethrum ist weich, sehr brennend, scharf, selbst Speichelfluß erregend. — Das Harz der Nieswurz (von Helleborus niger, hiemalis u. s. w.), mittelst Ausziehung der Wurzel mit Äther gewonnen, ist braungelb, schmierig, äußerst brennend, scharf, röthet Lakmus und verliert, der Luft ausgesetzt, fast alle Säure, indem es selbst fester wird. Es macht einen Bestandtheil des offizinellen Extr. hellebor. nigr. aus. — Das Acajouharz, aus den westindischen Elephantenläusen (von Anacardium occidentale) ist neuester Zeit als Arzneimittel empfohlen worden. Es wird auf die Weise dargestellt, daß man die Elephantenläuse in einem Marmormörser mittelst einer hölzernen Keule zerstößt, dann die Masse 1 Stunde lang in einer großen Quantität destillirten (oder Regen-) Wassers kocht und die erhaltene Abkochung erkalten läßt. In der Ruhe sammelt sich nun ein großer Theil des losgetrennten Harzes auf der Oberfläche der Flüssigkeit an und kann dann mit einem Schaumlöffel abge-

Digitized by Google

nommen werden. Ein anderer Antheil des Harzes hängt noch den auf dem Boden des Gefäßes befindlichen Schalenstücken an. Daher gießt man die Flüssigkeit langsam ab, bringt die Schalenstücke in einen dichten linnenen Sack und entfernt daraus durch sachtes Auspressen das anhängende Harz. Dieses Harz ist halbflüssig, schön rothbraun, klebrig, von äußerst scharfem, ätzendem Geschmack und blasenziehender Wirksamkeit. Es scheint ein Gemisch von Harz, Öl und einer scharfen, noch nicht genau bekannten Substanz zu seyn.

Zu diesen Harzen ist auch das in dem Menschenharn und in den Harnsteinen sich findende Weichharz zu zählen, das zähe, braun ist, aromatisch biebergeilartig riecht, scharf und bitter schmeckt, bei der trocknen Destillation fast kein Wasser, viel Öl mit Ammoniakgeruch und Kohle liefert und sich in Ätzlauge ohne Ammoniakentbindung auflöst. Ebenfalls gehört auch noch hieher das in der Sepie befindliche, pomeranzengelbe, scharf und brennend schmeckende, sehr weiche Harz, nebst einem andern damit verbundenen, gelben, bittern, nach gerösteten Häringen sehr scharf riechenden, mit Kali verseifbaren, ebenfalls weichen Harz.

Zu den schwierig in Alkohol löslichen Weichharzen gehört der Vogelleim, der sich in verschiedenen Modificationen in mehreren Pflanzen findet. Man stellt ihn am häufigsten aus den Mistelbeeren (Viscum album) dar, die man im reifem Zustande, nachdem sie zerquetscht worden sind, so lange mit Wasser durcharbeitet, bis dieses nichts weiter davon einnimmt, den Rückstand dann auf ein nasses Brett bringt und ihn mit einem Stück Holz so lange schlägt, bis er alle Körner hat fahren lassen, ihn dann mit frischem Wasser auswäscht und allen Saft über Feuer zur gehörigen Dicke bringt. Um den Vogelleim besser aufzubewahren, können jedem Pfunde 3 bis 4 Loth Terpentin zugesetzt werden. Ist es nöthig, so läßt er sich auch mit etwas Leinöl verdünnen, oder mit Harz verdicken. Der Vogelleim ist grünlich oder hellgelb, leichter als Wasser, weich, schmierig, sehr klebend, elastisch, geschmacklos, entfernt nach Leinöl riechend, trocknet an der Luft in dünnen Lagen aus, wird hart und spröde, erweicht aber in Wasser wieder und wird zähe, ohne sich zu lösen, ist auch in Alkohol sehr schwer, aber in Äther, Terpentinöl, Rosmarinöl, Salpeternaphtha leicht löslich und verbindet sich mit Ätzlauge durch gelinde Digestion zu einer ganz in Wasser löslichen Seife. An der Luft entzündet, verbrennt er mit stark rußender Flamme und gibt bei der trocknen Destillation eine saure Flüssigkeit nebst brenzlichem Öl und Hinterlassung von Kohle. Der in den Apotheken sich findende Vogelleim wird sehr oft aus Leinöl dargestellt, welches man entweder über Feuer langsam bis zur Consistenz des Vogelleims verdunstet, oder nach vorheriger Erhitzung anzündet und so lange brennen läßt, bis das Öl sich zur erforderlichen Consistenz verdichtet hat. Der Vogelleim aus Ilex aquifolium wird aus der innern grünen Rinde dieser Pflanze abgeschieden. Man zerstößt die Rinde, kocht sie mit Wasser einige Stunden lang, bis sie weich geworden ist, vergräbt dann dieselbe nach Weggießung des Wassers in Töpfen im Keller in

Digitized by Google

die Erde und läßt sie darin unter öfterem Begießen mit wenig Waſſer so lange, bis sie ganz klebrig erscheint, worauf man durch Auswaschen der halbverweſten Rinde (deren Schleim und Holzfaser zum Theil noch in Vogelleim übergegangen iſt) mit kochendem Waſſer den Leim als Rückſtand erhält. Dieſer so erhaltene Vogelleim (Viscin) iſt faſt farblos, durchſcheinend, weich, halb elaſtiſch, trocknet, in dünnen Lagen der Luft und dem Lichte ausgeſetzt, zu einer braunen Materie aus, die nach gänzlichem Austrocknen in Pulver gebracht werden kann, ſchmilzt in der Wärme, bläht ſich dann, eine braune Farbe annehmend, auf, bleibt aber beim Erkalten flüſſig und ſtark klebend; liefert bei der trocknen Deſtillation ſtickſtoffreie Produkte, wird durch Salpeterſäure in der Hitze in eine gelblichweiße, nicht bittere Subſtanz umgewandelt, abſorbirt bei + 10—15° Waſſer, verliert dadurch ſeine Durchſichtigkeit und erlangt eine mehr pechähnliche Beſchaffenheit. Nebſt dem harzartigen Beſtandtheil (Viscin), dem der Vogelleim ſeine Eigenſchaften verdankt, beſteht derſelbe aus Schleim, Wachs, Eſſigſäure, Blattgrün und mehreren Unreinigkeiten. — Aus Robinia viscosa wird durch Behandlung der jungen Zweige mit Äther ein vogelleimartiges Harz gewonnen, das dunkelgrün, ſehr klebrig iſt, an der Luft nicht austrocknet und ſich aus ſeiner warmen Auflöſung in Alkohol beim Erkalten größtentheils wieder abſondert. — Die Subſtanz, welche aus dem Fruchtboden der Atractylis gummifera ausſchwitzt und in rundlichen Maſſen erſcheint, beſteht aus Viscin; ſie iſt halb durchſichtig und beſitzt eine Art Weichheit und Halb-Elaſtizität, wie ſogenanntes foſſiles Cautſchuk. — Auch aus den Attigbeeren (Sambucus Ebulus) ſondert ſich ein ſtark fadenziehendes, klebriges Harz ab, wenn die zerquetſchten Attigbeeren, Behufs der Darſtellung von Roob Ebuli, nach dem Auspreſſen mit Waſſer in Breiform bis zum Kochen erhitzt und warm gepreßt werden, wo es ſich am Rande des Preßſackes findet.

Elaſtiſches Harz, Federharz. (Cautschuck, Gummi elasticum.) Das Kautſchuck findet ſich im Milchſafte von mehreren ſüdamerikaniſchen Bäumen, als Hevea Guyanensis, Siphonia elastica, Lobelia Cautschouc und mehren Ficus-Arten, wie Ficus elastica u. ſ. w. Es wurde zuerſt zu Anfang des vorigen Jahrhunderts in Europa bekannt. Faraday (Geigers Magazin. Mai 1826. S. 130) analyſirte den Milchſaft, welcher das Kautſchuck liefert. Er fand darin Waſſerſäure u. ſ. w. 563,7; reines Kautſchuck 317,0; bittere, färbende, ſtickſtoffhaltige Subſtanz 70,0; in Waſſer und Weingeiſt lösliche Subſtanz 19,0; Wachs 1,3. Rees von Eſenbeck und Marquart unterſuchten den Saft der grünen Zweige und des Stammes von Ficus elastica; erſterer beſteht größtentheils aus Viscin; der weit dickflüſſigere Saft des Stammes enthält aber ſtatt des Viscins Kautſchuck. Das Viscin ſcheint in der Pflanze nach und nach in Kautſchuck überzugehen und findet ſich in vielerlei Ficus-Arten, erfährt aber nicht in allen dieſe Umwandlung. Das Kautſchuck ſcheidet ſich aus den es enthaltenden Milchſäften ſchon von ſelbſt an der Luft aus; es wird aber ſo dargeſtellt, daß man den aus den bis aufs Holz in die Rinden gemachten Einſchnitten ausfließenden Saft

Digitized by Google

schichtweise auf irdene Formen aufstreicht und nicht eher eine frische Lage hinzufügt, als bis die vorige an der Luft oder über Feuer trocken geworden ist. Ist dann das Ganze dick genug, so wird die Form zerbrochen und diese stückweise durch die Öffnung, welche an dem Gefäße von Federharz gelassen worden ist, herausgeschüttet, oder man weicht auch die Form in Wasser auf und spült sie damit heraus.

Das Kautschuck kommt gewöhnlich in Gestalt kleiner Flaschen oder auch in dicken Tafeln vor; es ist eine bräunliche, in dünnen Stücken halbdurchsichtige, sehr biegsame, lederartige und äußerst elastische Substanz von 0,9385 spec. Gewicht. Das dickere in Tafeln erscheinende Kautschuck wird Speckgummi genannt. Das käufliche Kautschuck besteht aus etwa 73 PC. reinem Kautschuck, übrigens aber aus Eiweiß, Extractivstoff und einer sehr bittern stickstoffreichen Substanz nebst einigen Salzen. Ein reines, von andern Beimengungen freies Kautschuck kann nur durch wiederholtes Auswaschen des geronnenen Milchsaftes mit der 4fachen Wassermenge in einem Trichter, bis das Wasser rein abfließt, erhalten werden. Es ist dann entweder ganz weiß, oder mehr oder weniger braun und in dünnen Lagen durchscheinend oder durchsichtig. Das Kautschuck fühlt sich übrigens etwas zart, beinahe fettig an, ist erwärmt oder an frischen Schnittflächen stark klebend und fest haftend, besitzt weder Geruch noch Geschmack, erhitzt sich beim Ausdehnen sehr stark und zeigt starke Electrizität. Bei ungefähr 100° R. schmilzt es unter Verbreitung gewürzhafter Dämpfe, und, einmal geschmolzen, verträgt es ohne Zersetzung eine noch weit stärkere Hitze. Nach dem Erkalten ist es schmierig, klebrig und von der Consistenz des venetianischen Terpentins, in welchem Zustande es sich Jahrelang erhält. Wird es aber lange Zeit gelinde geschmolzen, so gesteht es beim Erkalten zu einer schwarzen brüchigen Masse. An der Luft verbrennt es mit heller, weißlicher, etwas stinkender Flamme, und gibt bei der trocknen Destillation im reinen Zustande das oben (S. 242) beschriebene brenzliche Öl, das gewöhnliche aber auch wegen der eingemengten fremdartigen Stoffe ammoniakalische Produkte, wobei in beiden Fällen Kohle im Rückstand bleibt. Das reine Kautschuck besteht aus 87,2 Kohlen- und 12,8 Wasserstoff. Es ist im Wasser unauflöslich, kocht man es jedoch hinlänglich lange Zeit damit, so wird es an den Rändern durchscheinend und erweicht sich so, daß zwei Stücke desselben bei hinreichend angewandtem Druck so stark zusammenkleben können, als wenn sie nur ein Stück ausmachten. Eben so ist es auch im Alkohol unauflöslich. Von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure wird es nur in der Hitze zerstört; Hare gibt an, daß geschmolzenes Kautschuck beim Zusammenbringen mit starker Salpetersäure Feuer fange. Von verdünnten Säuren, Chlor, salzsaurem Gas und andern Gasarten wird es eben so wenig, als von concentrirter Ätzlauge angegriffen. Alkoholhaltiger Äther hat nur wenig Einwirkung auf das Kautschuck; im alkoholfreien löst es sich auf, oder erweicht sich vielmehr nur darin. Geuns (B. Rep. 2. R. 2. B. S. 392) fand, daß ein Zusatz von etwas Schwefelsäure die Auflösung des Kautschucks in Äther befördere.

Digitized by Google

Pfaff konnte auch keine Auflösung, sondern nur eine Anschwellung des Kautschucks in Äther bemerken. Lüdersdorff (pharm. Centr. B. 1832. S. 671) gibt an, daß, wenn der Äther schnell auf das Kautschuck einwirken soll, derselbe durch wiederholtes Waschen mit Wasser (etwa 2 Th. Wasser auf 1 Th. Äther) von Alkohol befreit werden müsse, wobei der geringe Antheil Wasser, der von dem Äther aufgenommen wird, seiner Wirkung auf das Kautschuck nicht hinderlich ist. Wirft man nun Kautschuckstreifen in so gereinigten Äther, so schwellen sie darin außerordentlich auf und werden gallertartig. Dabei lassen sich sehr deutlich die Lagen erkennen, welche durch das öftere Überstreichen der Form mit dem kautschuckhaltigen Pflanzensafte gebildet sind. Ist das Aufschwellen durch und durch erfolgt, so scheint eine wirkliche Auflösung einzutreten; allein diese ist nur scheinbar; denn wenn die durch Umschütteln erhaltene liquide Masse auf einen porösen Körper, wie Thon, Löschpapier oder dergleichen, gestrichen wird, so saugen diese Stoffe den Äther ein, und das Kautschuck bleibt consistenter zurück. Berzelius (Jahresber. 13. S. 302) macht jedoch hierzu die Bemerkung, daß das, was eingesogen wird, nicht reiner Äther sey, sondern eine sehr dünne Auflösung von Kautschuck in Äther. Nach Behandlung des Kautschucks mit vielem Äther kann man eine filtrirte Auflösung bekommen, die nach dem Abdampfen eine Kautschuckhaut zurückläßt. Wenn man diese sogenannte Auflösung des Kautschucks der Luft aussetzt, so verdunstet der Äther sehr schnell und das Kautschuck bleibt als eine Masse zurück, welche sich durchaus wieder, wie solches, verhält. Wird Alkohol in diese Auflösung gegossen, so verbindet sich derselbe mit dem Äther und das Kautschuck fällt in weichen Klumpen nieder, die an der Luft hart werden und dem gewöhnlichen Kautschuck wiederum gleich sind. — Die ätherischen Öle wirken auf das Kautschuck auf dieselbe Weise, wie der Äther; es schwillt darin, und zwar noch leichter, eben so auf, und vergrößert sich bis über das 50- und 60fache seines anfänglichen Volumens. Aber nicht in allen Ölen erfolgt diese Auflösung gleich schnell und in gleichem Maaße. Besonders sind hierzu geschickt die brenzlichen Öle, wie Stein-, Wachs- und Steinkohlentheeröl, dann Terpentinöl, Rosmarinöl, Kamillenöl, Copaivabalsamöl; vorzüglich ist das ätherische Sassafrasöl ein sehr gutes Auflösungsmittel; das beste Lösungsmittel soll aber das rektifizirte helle Brenzöl seyn, welches man aus dem Kautschuck selbst gewinnt. Weniger schnell dagegen erfolgt die Auflösung in Lavendel-, Nelken- und Zimmtöl. Alkohol schlägt aus den frisch bereiteten sogenannten Auflösungen in ätherischen Ölen das Kautschuck als eine weiße weiche Masse nieder, und beim Verdunsten der Auflösung bleibt das Kautschuck mit etwas Harz vereinigt zurück. Soll aber die Auflösung des Kautschucks in ätherischen Ölen zum technischen Gebrauch angewendet werden, so müssen die Öle frisch rektifizirt und vollkommen frei von aufgelöstem Harz seyn, da dieses es gerade ist, was zur Zerstörung der elastischen Eigenschaft des aufgelösten Kautschucks beiträgt. Allein selbst wenn das Öl vollkommen von Harz befreit ist, fängt das nach dem Verdunsten des Öls zurückbleibende Harz bald an zu erweichen, nimmt Eindrücke

Digitized by Google

vom Finger an und wird zuletzt klebrig, halbflüssig, zähe und spröde. Diesem kann, nach den Versuchen Lüdersdorff's, dadurch vorgebeugt werden, daß 100 Theile Öl, namentlich ein frisch rektifizirtes Terpentinöl, und 3 Theile Schwefelpulver unter beständigem Umrühren in einer Retorte so lange bis zu + 112° erhitzt werden, bis aller Schwefel aufgelöst ist, und man dieselben alsdann 5 Minuten lang sieden und darauf erkalten läßt, wobei ein Theil des aufgelösten Schwefels wieder herauskrystallisirt. In dem klaren, gelben, schwefelhaltigen Öl wird nun zerschnittenes Kautschuck aufgelöst, wozu sich das im Handel vorkommende Speckgummi am besten eignet, und wo man nach dem verschiedenen Bedarf auf 1 Th. Kautschuck 2, 3 bis 10 Th. flüchtiges Öl nimmt. Man läßt das Kautschuck vollkommen aufschwellen, bis es alles Öl eingesogen hat, und zerarbeitet dann die Masse durch Reiben, bis sie vollkommen homogen geworden ist. Da es aber schwer hält, das aufgeschwollene Kautschuck zu zerreiben, so erreicht man den Zweck leichter, wenn man das in dünne Streifen zerschnittene Kautschuck in einer Flasche mit dem Lösungsmittel übergießt, und, wenn es möglichst angeschwollen ist, kleine abgerundete Steinchen oder Schrote in die Flasche gibt und dann alles zusammen so lange schüttelt, bis das Kautschuck ganz zertheilt ist. Nachdem dieß geschehen, bleibt die Flasche ruhig stehen, damit sich die Unreinigkeiten absetzen, worauf man die helle Auflösung abgießt. Nach Märker (pharm. C. B. 1833. S. 813) löst sich das Kautschuck weit leichter, als in Terpentinöl, in dem Öl auf, welches man durch Destillation der ersten Schößlinge unserer gewöhnlichen Fichte mit Wasser erhält. Er beschreibt dieses Öl als angenehmer riechend und dünnflüssiger, als das gewöhnliche Terpentinöl. Das Kreosot wirkt in der Kälte nicht lösend auf das Kautschuck; letzteres vertheilt sich aber beim Erhitzen darin, und diese Auflösung läßt einen schönen gleichförmigen Überzug zurück. Der Schwefelalkohol äußert auf das Kautschuck ebenfalls auflösende Kräfte; auch fette Öle, insbesondere Leinöl, nehmen mit Hülfe der Wärme das Kautschuck auf, und die Auflösung geht in eine zähe, beim Trocknen in warmer Luft und Schatten in eine biegsame, wenig elastische Masse über.

Auch im Mineralreiche findet man mehrere Varietäten von Kautschuck, welches weiß, außerordentlich elastisch, fettig anzufühlen und von schwach aromatischem Geruche ist, eben so mit glänzender Flamme brennt, aber den Auflösungsmitteln noch mehr, als das vegetabilische, widersteht. Auch künstlich kann man einen ähnlichen Stoff darstellen, wenn Leinöl auf einen Stein gestrichen und der Luft 6 bis 7 Monate lang ausgesetzt wird; es erlangt fast alle Eigenthümlichkeiten des Kautschucks.

Im Opium, im Milchsafte von Cichorium Intybus (und Endivia nach Herberger), in jenem fast sämmtlicher Euphorbium- und Sonchus-Arten, dann in den Milchsäften von Lactuca virosa, sativa (und Scariola), Ficus Carica, Chelidonium majus, im Upas Antiar, Gummi-resina Opopanax, Gummi-resina Euphorbii u. s. w. ist ebenfalls Kautschuck enthalten. Man stellt dasselbe dar, wenn man den getrockneten Milchsaft mit Wasser

Digitized by Google

und Alkohol, wo das Kautschuck zurückbleibt, oder mit Äther auszieht und diesen mit Alkohol versetzt, oder zum Theil verdampft. Diese verschiedenen Kautschuck-Sorten lösen sich alle gleich dem eigentlichen Kautschuck in Äther auf, sind weiß oder gelblich, sich an der Luft bräunend, durchscheinend, in der Kälte hart und spröde, bei gewöhnlicher Temperatur elastisch, in der Hitze weich, äußerst dehnbar und klebend und schmelzen leichter, als jenes, werden auch beim Erkalten wieder fest. Das Kautschuck des Upas erweicht sich in heißem Wasser, wird elastischer, als Federharz, bleibt so einige Zeit, bis es beim Austrocknen zerreiblich wird, worauf es beim jedesmaligen Erhitzen mit Wasser die elastische Beschaffenheit wieder annimmt. Es ist in kochendem Alkohol, erhitzten fetten und ätherischen Ölen etwas auflöslich. Diesem kommt das aus Ficus Carica gewonnene gleich, wird aber, wie manche andere Federharze des Inlands, beim Austrocknen spröde. Das des Opiums hat dieselbe Elementar-Zusammensetzung, wie das gewöhnliche Federharz.

Das Kautschuck findet eine sehr ausgebreitete Anwendung; es wird zu elastischen chirurgischen Instrumenten und andern Geräthschaften, zu Verkittungen und Verbindungsröhren benutzt, da die frisch geschnittenen Oberflächen desselben, wenn man sie, ohne sie zu berühren, an einander drückt, sogleich mit derselben Kraft an einander haften, wie vor dem Zerschneiden. Zur Verfertigung der Kautschuckröhren gibt Berzelius folgende Anleitung: Ein warmes, recht dünnes Kautschuckstück wird doppelt zusammengelegt und mittelst einer scharfen und reinen Scheere längs der Zusammenbiegung abgeschnitten, und zwar so weit davon, als die Röhre weit werden soll. Die frisch geschnittenen Ränder, welche nun mit der innern Seite aneinander haften, werden mit Hülfe der Nägel noch inniger zusammengedrückt, wobei man jedoch vermeidet, die frischen Flächen mit den Fingern zu berühren, da diese dann nicht mehr haften würden. Ist das Kautschuck sehr dick, so haftet die neue Nath ebenfalls nicht; mittelst eines scharfen Messers muß man dann von der inwendigen Seite abschneiden, was aber sehr schwierig ist. Lang brauchen die Röhren nicht zu seyn; ½ bis 1½ Zoll Länge ist, je nach verschiedenem Durchmesser, ganz hinreichend. Solche biegsame Röhren dienen nun vorzüglich dazu, um Glasröhren beweglich und dabei luftdicht mit einander zu verbinden, indem man um die Enden der zu verbindenden Röhren die Kautschuckröhre mittelst einer dünnen seidenen Schnur festbindet; man kann auf diese Weise bewegliche Röhren von jeder Länge und Biegung herstellen. Diese Kautschuckröhren widerstehen indessen nicht den Dämpfen von kochendem Wasser oder einer über + 80° C. gehenden Wärme; die Nath erweicht dadurch und geht auf. Sonst aber widerstehen sie dem Durchgange aller Gase, selbst das Chlor nicht ausgenommen. Mit fetten Ölen, Terpentin- oder andern flüchtigen Ölen dürfen die Kautschuckröhren ebenfalls nicht in Berührung kommen, weil sie dadurch angegriffen werden. Um Kautschuckflaschen auszudehnen, weicht man dieselben 10—12 Stunden in starkem Äther ein und bläst sie auf. Geschieht dieses schnell, so dehnen sie sich un-

Digitized by Google

gleich aus; bläst man aber langsam in Absätzen, so dehnen sie sich gleichförmig aus, was so weit getrieben werden kann, daß sie ganz durchsichtig erscheinen und, mit Wasserstoffgas gefüllt, steigen. Läßt man sie so trocknen, so bleiben sie ausgedehnt. Hierzu passen kleine, nicht mit Zeichnungen versehene Flaschen; der Hals derselben wird nicht so stark, als die übrigen Theile, erweicht, indem man denselben über den durch Quecksilber gesperrten Äther hervorragen läßt, da sie sonst leicht reißen würden. Man befestigt sie dann an eine mit einem Hahne versehene Messingröhre und bläst langsam in Absätzen, indem man den Hahn öfter schließt, bis die Flasche die gewünschte Ausdehnung hat. In England findet jetzt der dorthin gesandte Kautschuckmilchsaft vielfache Anwendung, um wasserdichte Zeuche zu verfertigen. Das hiezu bestimmte Zeuch wird mit dem Safte bestrichen und zwei so bestrichene Zeuche werden aufeinander gelegt und zusammengepreßt. Zu demselben Zweck wird auch die Auflösung des Kautschucks in Steinkohlentheer benutzt. Um eine wasserdichte Leinwand zum Verbinden der Vorrathsgefäße in den Apotheken anzufertigen, empfiehlt Schröter (Pharmac. Zeitung N. 2. S. 86) folgendes Verfahren: 1 Pfund Kautschuck wird in sehr kleine Stückchen zerschnitten und mit 4 Unzen Leinöl in einen Kessel gegeben. Unter stetem Agitiren wird anfangs gelindes, später immer verstärktes Feuer gegeben, bis alles in eine homogene Masse verwandelt ist, der man dann nach und nach 30 Unzen Leinöl zusetzt und das Ganze unter stetem Umrühren so lange auf dem Feuer läßt, bis alle Feuchtigkeit des letztern verdunstet ist. Die so erhaltene Mischung wird nun mit Hülfe eines Schwamms, um welchen ein leinenes Tuch gebunden ist, auf die Leinwand, welche man auf eine durch gelindes Kohlenfeuer erwärmte Kupfer- oder Eisenplatte legt, stark aufgetragen. Die so getränkte Leinwand hängt man einem luftigen Ort auf; ist sie trocken, so wird sie mit etwas Seife bestrichen und, wie gefärbtes Papier, geglättet. Geschmolzenes Kautschuck kann auch in vielen Fällen dazu dienen, um Junkturen bei Destillationen, wo Säuren oder eine hohe Temperatur die Anwendung von gewöhnlichem Lutum nicht zulassen, luftdicht zu machen. Auch zum Einbalsamiren der Leichen wird das Kautschuck empfohlen, wozu man den Leichnam 5—6 Mal von oben bis unten mit einer Kautschuckauflösung bestreicht.

Die Harze kommen in der Natur in verschiedenen Beimischungen vor, wovon ätherisches Öl, Benzoesäure, Extractivstoff, Gummi die häufigsten sind. Die halbflüssigen Verbindungen der Harze mit ätherischen Ölen oder mit Benzoesäure werden Balsame genannt, von denen man demnach 2 Arten zu unterscheiden hat, nehmlich benzoesäurefreie und benzoesäurehaltige Balsame.

Officinelle benzoesäurefreie Balsame sind:

1. Der Terpentin (Terebinthina). Derselbe fließt aus verschiedenen Pinus-Arten, entweder von selbst, oder nach gemachten Einschnitten aus dem Stamme und den Zweigen aus. Der gemeine Terpentin (Terebin-

Digitized by Google

thina communis) kommt von Pinus sylvestris und Abies. Er wird, nachdem er über Feuer mit etwas Wasser geschmolzen worden ist, mittelst Filtrirens durch Stroh oder mittelst Pressens durch einen Sack von den beigemengten Unreinigkeiten getrennt. So gewonnen, ist er trübe, graugelb, dick, sehr klebrig, zähe, von starkem, eigenthümlichem (terpentinartigem) Geruch, und eckelhaftem, bitterem und kratzendem Geschmack. An der Luft trocknet er allmählig zu weißem Harze aus, zerfällt durch nasse Destillation in übergehendes Terpentinöl und in zurückbleibendes Harz, liefert, für sich destillirt, neben dem flüchtigen Öl etwas wässerige Flüssigkeit, welche Essigsäure enthält, nebst einigen Krystallen Bernsteinsäure. Wird er mit Alkohol zusammengeschüttelt, so zertheilt er sich zuerst, bevor er aufgelöst wird, in lauter runde Körner. Beim Vermischen der alkoholischen Auflösung mit Wasser entsteht eine concentrirte Milch, und es sondern sich dabei schnell kleine ölähnliche Tropfen auf der Oberfläche ab, welche den reinen Balsam, von allem Harz gesondert, darstellen. Dieser auf der Oberfläche schwimmende rein balsamische Theil wird an der Luft in wenigen Tagen harzartig hart. Von Vitriolöl wird er schnell aufgelöst; aus der Auflösung fällt Wasser im Anfange gelbes, nach einstündiger Digestion braunes, nach 4stündiger schwarzes Harz. Ätzlauge löst ihn völlig auf; ein Übermaaß von Lauge fällt einen Theil des gebildeten Harzkalis in weißen Flocken. Concentrirtes wässeriges Ammoniak hat auf den Terpentin wenig Einwirkung, das verdünnte löst ihn leicht bis auf eine braune gallertartige Masse auf. Der Terpentin besteht aus flüchtigem Öl, einem sauren Harzgemisch (welches viel Alphaharz und wenig Betaharz enthält), einer Spur eines in Steinöl nicht löslichen Harzes und wenig Bitterstoff. Eine feinere Sorte ist der sogenannte Straßburger Terpentin, der aus den Vogesen kommt und von Pinus picea gewonnen wird. Die Rinde dieses Baums bläst sich im Sommer zu erhabenen Stellen auf, die mit Terpentin gefüllt sind. Diese durchsticht man mit dem spitzen offenen Ende eines Horns, welches an der weiten Öffnung verschlossen ist und sich solchergestalt mit Terpentin bald füllt, aus welchem es dann entleert wird. Der so gewonnene Terpentin ist weiß, sehr flüssig, von angenehmem zitronenartigem Geruch und hervorstechendem bitterm Geschmack; im Alter nimmt er eine dickere Beschaffenheit an. Der französische Terpentin von der Strandfichte (Pinus maritima), die an den Küsten des südlichen Europas, und besonders in den mittägigen Provinzen Frankreichs wächst, ist blaßgelb, durchsichtig, von angenehmem Geruch, scheidet sich in der Ruhe in einen undurchsichtigern, dickern Theil und wird dann klar blaßgelb, dünnflüssiger, enthält noch 20 PC. Terpentinöl und liefert mit Natrum eine zerfließliche Seife. — Der venetianische Terpentin (Terebinthina veneta seu laricina) stammt von dem Lerchenbaum (Pinus Larix) ab. Er ist von Honigconsistenz, blaßgelb, zähe, klar, durchsichtig, von unangenehmem, beißend erwärmendem, bitterlichem Geschmack und von einem etwas zitronenähnlichen, eigenthümlich harzigen Geruch. Von dem gemeinen Terpentin unterscheidet er sich vorzüglich durch seine Durchsichtigkeit, geringere Zähigkeit im frischen

Digitized by Google

Zustande und mehr angenehmen Geruch. Mit der Zeit wird er dicker und harzartig, löst sich im Alkohol völlig klar auf, ohne sich vorher, wie der gemeine Terpentin, zu vertheilen, und wenn man zu dieser Auflösung 4 Theile Wasser gießt, so erhält man durch Umschütteln eine dickliche, gleichförmige Mischung, die auf der Oberfläche Öl absetzt und mehr nach Alkohol, als nach Terpentin riecht. Er enthält ⅔ bis ¾ Terpentinöl, dann Harz (Alphaharz), in Steinöl unlösliches Harz, Bitterstoff und Bernsteinsäure. Löst sich ein sehr dickflüssiger, nicht völlig durchsichtiger Terpentin nur mit Trübung in Alkohol auf, so ist er weniger rein, oder wohl nur ein künstliches Gemisch aus gemeinem Terpentin, Baumöl und Colophon. Aus Pinus Cembra fließt der karpatische Balsam, ungarische Balsam, Zederbalsam freiwillig aus (s. Ol. terеb. S. 223). Die feinste Terpentinsorte ist der canadische Terpentin (Balsamum canadense) von der Balsamtanne (Pinus s. Abies balsamifera). Er ist blaßgelb, zähe, durchsichtig, frisch dünnflüssig, dann dickflüssiger werdend, riecht und schmeckt angenehmer, als die übrigen Terpentinarten, und nimmt nach allmähligem Zusatz von rauchender Salpetersäure einen dem künstlichen Moschus ähnlichen Geruch an. — Der wahre cyprische Terpentin, Terpentin von Chio (Terebinthina de Cypro seu de Chio) hat seinen Ursprung aus Pistacia Terebinthus, einem südamerikanischen Baume; er ist dicker und zäher, als der venedische Terpentin, blaßgelb oder grünlich, durchsichtig, von starkem, angenehmem, balsamischem, jasminähnlichem Geruch und von mild balsamisch-scharfem, etwas wenig bitterlichem Geschmack. Alle Terpentinsorten sind schwerer, als Wasser, leicht zu entflammen, in Alkohol, Äther und Ölen leicht auflöslich und verbinden sich mit den Alkalien zu mehr oder weniger consistenten Seifen.

Der Terpentin soll (s. pharm. Centr. Bl. 1830. S. 491) die Eigenschaft besitzen, mit calcinirter Magnesia vermengt in kürzerer oder längerer Zeit zu erstarren. Es wird daher, behufs einer leichtern Bereitung von Terpentinpillen, empfohlen, auf 28 Theile hellen und durchsichtigen Terpentin 1 Theil calcinirte Magnesia zuzusetzen. Diese Masse soll binnen 12 Stunden Pillenconsistenz annehmen und binnen 4 bis 5 Tagen ganz spröde werden. Allein nicht jede Terpentinsorte zeigt diese Eigenschaft. Terpentin von Pinus maritima, aus der Umgegend von Bordeaux, erstarrt aufs Leichteste mit Magnesia, dagegen erfolgt diese Erstarrung nicht mit Straßburger Terpentin, der von Abies pectinata herstammt. Ersterer ist auch consistenter, mit einem festen krystallinischen Harz gemengt und trocknet aufs Leichteste, wenn er auf Papier verbreitet wird, während dagegen letzterer flüssig, durchsichtig ist und sehr lange an der Luft pechartig bleibt. Mialhe (Ph. C. B. 1837. S. 63) wollte die Erhärtung des Terpentin durch Magnesia ebenfalls nicht gelingen; selbst ein für sich mit Magnesia sich vollständig verbindender Copaivabalsam erhärtete nicht mehr, als ihm Terpentin zugesetzt wurde.

Aus sämmtlichen Terpentinsorten wird durch Destillation mit Wasser ein ätherisches Öl, das Terpentinöl (s. S. 222) gewonnen, und als Rück-

Digitized by Google

ſtand bleibt ein geruch- und geſchmackloſes Harz, der gekochte Terpentin (ſ. Colophonium).

2.) Der Mekkabalſam kommt von Balsamodendron Gileadense, einem in Arabien einheimiſchen Baum, und wird in Flaſchen von Blei im Handel gebracht. Dulk (die Preuß. Ph. 3. Aufl. 1. Th. S. 167) beſitzt eine ſolche Originalflaſche von 4 Unzen Inhalt. Der darin befindliche Balſam iſt kaum etwas conſiſtenter als Copaivabalſam, von zitronengelber Farbe, von einem ſehr gemiſchten Geruche, bei dem jedoch der nach Rosmarin vorwaltet, und einem bitterlichen, dem Geruche entſprechenden Geſchmack. Trommsdorff erhielt daraus ein angenehm riechendes ätheriſches Öl und ein indifferentes in Alkohol unlösliches Harz. Der Mekkabalſam ſelbſt iſt in Alkohol und Äther bis auf einen ſehr kleinen Rückſtand auflöslich, wird durchs Alter allmählig zäher, ſo daß er ſich in Fäden ziehen läßt, und geht zuletzt in ein trocknes Harz über.

3.) Copaivabalſam (Balsamum Copaivae). Dieſer Balſam fließt aus verſchiedenen Arten Copaifera im ſüdlichen Amerika, vorzüglich in Braſilien, aus. Der beſte iſt klar und von blaſſer Farbe, durchſichtig, anfangs wie dickes Öl, dann wie Honig flüſſig und mehr gelbbraun gefärbt, von 0,95 ſpec. Gewicht, eigenthümlichem, nicht unangenehmem, aromatiſchem Geruche und einem ölig milden, ſchwach gewürzhaften, hintennach etwas ſcharfen und bitterlichen Geſchmack. Durch das Alter wird er zähe, dick, trübe und iſt dann ſchwächer an Geruch und Geſchmack, ſinkt auch dann in kugeliger Geſtalt zu Boden. Alkohol von 97 PC. läßt ſich nach Anthon (B. Repertor. 2. Reihe 2. B. S. 333) mit dem Balſam in jedem Verhältniſſe miſchen, ohne Trübung oder Abſatz in der Ruhe. Mit Alkohol von 94,89 und 86 PC. ebenſo bis zu gleichem Volumen. Alkohol von 83 PC. dagegen gibt eine trübe, weißliche Miſchung, die ſich bald in eine obere klare, aus Alkohol beſtehende und eine untere trübe Schicht trennt. Äther löſt die Hälfte Balſam auf und nach Verdunſten des Äthers bleibt der helle Balſam zurück. Eſſignaphtha löſte ebenfalls, nach Martius, den ächten Braſilianiſchen Balſam vollkommen auf; doch war die Miſchung nicht ganz hell, und nach 24 Stunden hatten ſich mehre ölartige Tropfen abgeſetzt. Beim käuflichen Balſam war dagegen die Miſchung trübe milchig; nach 24 Stunden hatten ſich mehre weiße helle Tropfen abgeſetzt, und die überſtehende Flüſſigkeit war gelb geworden. Gleiche Theile Balſam und Ammoniakflüſſigkeit von 0,910–0,950 ſp. Gew. geben nach Anthon eine weißliche, ſeifenartige Flüſſigkeit, welche ſelbſt nach langem Schütteln nicht klar wird und nach einiger Zeit 2 Schichten bildet. Ätzkalilauge (aus 1 Theil Kali, 1. Th. Waſſer) gibt, mit gleichviel Balſam zuſammengeſchüttelt, anfangs eine gelblichweiße, dickliche, trübe Seife, die aber nach und nach lichtbraun und klar wird. Nach 24–30 Stunden befindet ſich die überſchüſſige Kalilauge mit lichtgelber Farbe unten, die dickliche, vollkommen klare, ſchön kaſtanienbraune Seife ſchwimmt oben; beide Schichten ſind ſcharf begränzt. Zwei Theile Kalilauge mit 1 Th. Balſam geben eine weißliche, trübe, dick-

Digitized by Google

flüssige Seife, welche braungelb und etwas klarer wird, nach einigen Minuten sich in 2 Schichten trennt, eine obere, braungelbe, dickliche, nach und nach klarer werdende, und eine untere, anfangs trübe, später helle, farblose und dünnflüssige. Ebenso verhalten sich 4 und 8 Theile Kalilauge. 1 Theil Ätzkalilauge gibt mit 3 Th. Balsam eine klare Verbindung, die, gelinde abgedampft, eine gelbbraune und klebrige Masse hinterläßt. Das Copaivakali löst sich in wenigem Wasser milchig; absoluter Alkohol löst es vollkommen, scheidet aber einige Flocken aus, welches bei einem wasserhaltigen Alkohol nicht der Fall ist. Durch Zersetzung der Salze alkalischer Erden mittelst Copaivakalis erhält man Verbindungen des Balsams mit der Erde in Form eines käsigen Niederschlags, der sich frisch in Fäden ziehen und mit den Fingern kneten läßt, stark nach Copaivabalsam riecht und bitterlich, etwas ölig schmeckt. Der Copaivabalsam verbindet sich mit den fetten Ölen in allen Verhältnissen und diese werden dadurch in Alkohol in bestimmter Menge auflöslich; durch mehr Alkohol aber werden sie abgeschieden. Rektifizirtes Terpentinöl löst die Hälfte seines Gewichts Balsam auf der Stelle zu einer hellgelben Flüssigkeit auf; Chlorwasser, mit dem Balsam geschüttelt und wiederholt von neuem zugefügt, macht ihn weißtrübe und dickflüssiger. — Jod wird von dem Balsam in der Wärme leicht gelöst und in beträchtlicher Menge aufgenommen; ebenso auch der Phosphor, wenn er mit dem Balsam erwärmt und damit geschüttelt wird. — Vom Schwefel nimmt der Balsam beim Erhitzen ⅓ seines Gewichts auf. Rauchende Salpetersäure erhitzt sich heftig mit dem Balsam, wobei sich ein gelbes hartes Harz bildet. — Schüttelt man den Balsam mit ⅓ seines Gewichts Vitriolöl, so verwandelt sich derselbe unter Ausstoßung von schwefligsauren Dämpfen in eine braungelbe Masse, die Terpentinconsistenz angenommen hat. Kocht man den Balsam anhaltend mit Wasser, so verflüchtigt sich das ätherische Öl desselben und das Harz bleibt zurück. Dazu ist aber, nach dem verschiedenen Alter des Balsams, ein 5 bis 24stündiges Kochen erforderlich. Von allen Spuren ätherischen Öls es zu befreien, hält sehr schwer. — Durch langes Stehen bei Zutritt der Luft verdickt sich der Balsam ebenfalls, das ätherische Öl entweicht, das Harz bleibt zurück, doch tritt hier noch eine Harzbildung durch Oxydation hinzu. — Das auf diese Weise gebildete Harz ist gelblichbraun, rein und klar, spröde, zwischen den Fingern zerreiblich, besitzt ein spec. Gewicht von 1,090—1,100, ist für sich geruchlos; beim Schmelzen in kochendem Wasser aber verbreitet es einen Geruch nach Copaivabalsam und ist leicht in Äther und Alkohol löslich.

Mit Magnesia verdickt sich der Copaivabalsam zur Pillenmasseconsistenz, welcher Zweck aber besser durch Zusatz von etwas Wachs (auf ½ Unze Balsam 1 Drachme Wachs) erreicht wird. — Das durch Destillation mit Wasser aus dem Balsam geschiedene ätherische Öl ist bei den ätherischen Ölen (S. 202) näher betrachtet worden; so wie das bei dieser Destillation im Rückstande bleibende Harz bereits oben bei den Harzen eine Stelle gefunden hat.

Digitized by Google

Der Copaivabalsam wird zuweilen mit fettem Öl verfälscht angetroffen; Alkohol von 86 PC. löst den Balsam auf und scheidet das Öl aus. Man muß den Balsam mit gleichviel Alkohol zusammenschütteln und ½ Stunde hinstellen; ist nur $\frac{1}{10}$ Öl da, so scheidet sich dieses in dieser Zeit aus. Durands Angabe, daß sich ächter Balsam in 25 Theilen Alkohol löse und eine ölartige Flüssigkeit hinterlasse, fand Anthon (am angef. Orte) nicht bestätigt, sondern aller ächter Balsam, alter und neuer, ist in allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Hat aber der Alkohol einen geringern Procentengehalt, als 86, oder ein größeres specifisches Gewicht, als 0,829, so entsteht eine trübe Auflösung, wo man dann irrigerweise den Balsam für verfälscht ansehen würde. Ebenso ist auch ein Alkohol von größerem Procentengehalt zu dieser Prüfung nicht anzuwenden, da kleine Antheile Öl sich klar mit auflösen. — Das empfindlichste Prüfungsmittel, um die Beimischung eines fetten Öls im Balsam zu ermitteln, ist die Ätzkalilauge, die mit ächtem Balsam eine klare, schön lebhaft kastanienbraune, flüssige Seife bildet, während hingegen, wenn der Ölgehalt nicht geringer, als $\frac{1}{5}$ ist, die Seife ganz gestockt erscheint. Eine mit dem verfälschten Balsam dargestellte Seife wird immer mehr oder weniger gelblichweiß oder doch schmutzig lichtgelb seyn und selbst dann noch dieses Ansehen besitzen, wenn sie nur flockenweise in ächter Copaivabalsam-Seife schwimmt. — Die Prüfung mit Ammoniakflüssigkeit, von welcher 1 Theil 3 Theile Balsam beim Schütteln in einem verschlossenen Gefäße bald klar auflösen muß, während bei Anwesenheit eines fetten Öls das Gemenge weiß bleibt, ist nicht praktisch, da sie zu wenig in die Augen fallende Erscheinungen darbietet. — Ebenso ist die Prüfung des Balsams durch Kochen mit Wasser, wo bei Gegenwart eines fetten Öls zuletzt letzteres obenauf schwimmt, während der ächte Balsam bei gleicher Behandlung ein festes Harz hinterläßt, obwohl sie gute Resultate liefert, für die gewöhnliche Anwendung zu umständlich.

Officinelle benzoesäurehaltige Balsame.

a.) Flüssiger Storax, aus Liquidambar Styraciflua, einem nordamerikanischen Baum erhalten. Es ist ein grünlichgrauer, auch wohl mehr aschgrauer, wohlriechender (in größerer Menge aber mehr widrig riechender), Salbenconsistenz besitzender, angenehm aromatisch schmeckender Balsam. An der Luft überzieht er sich mit einem Häutchen, wird dadurch körnig und verliert von seinem Geruch. Im Wasser sinkt er unter, ist im Alkohol bis auf die beigemengten Unreinigkeiten völlig löslich und liefert bei der trocknen Destillation Benzoesäure, farbloses dünnflüssiges und gefärbtes dickes, saures Öl nebst Kohle im Rückstand. Der Storax besteht aus einem eigenthümlichen Harze (Styracin), Benzoesäure, ätherischem Öl und zufälligen Verunreinigungen.

2.) Peruvianischer Balsam (Balsamum peruvianum nigrum), aus Myroxylon peruiferum, einem südamerikanischen Baum, erhalten. Er

Digitized by Google

soll dadurch abgeschieden werden, daß man die Rinde, die Zweige und andern Theile des Baums klein geschnitten mit Wasser auskocht, oder, wie vorzüglich Martius (B. Repert. XXVI. S. 288) wahrscheinlich zu machen sucht, daß man die Zweige ꝛc. des Baums einer absteigenden Destillation unterwirft. Der peruvianische Balsam hat eine dunkelrothe Farbe, ist in Tropfenform vollkommen durchsichtig, besitzt einen vanillenartigen Geruch, einen anfangs milden, bitterlich gewürzhaften Geschmack, der auf der Zunge und im Schlunde bald in den der rohen Benzoesäure eignen prickelnden Reiz übergeht, besitzt ein spec. Gewicht von 1,15, eine syrupähnliche Consistenz und trocknet an warmer Luft nicht ein. Er ist nicht entflammbar, brennt aber mittelst eines Dochts lebhaft, unter Ausstoßung eines starken Rauchs. Kaltes Wasser, noch mehr aber heißes Wasser, löst aus dem damit geschüttelten Perubalsam Benzoesäure und auch Spuren der andern Bestandtheile auf. Absoluter Alkohol löst den Balsam vollständig auf, sich mit ihm in allen Verhältnissen mischend. Je mehr aber der Alkohol Wasser enthält, desto mehr verliert er die Fähigkeit den Balsam zu lösen, so daß von 70 Procent haltigem Alkohol 6 Theile erforderlich sind. Äther löst nur einen Theil, gewöhnlicher alkoholhaltiger Äther etwas mehr von dem Balsam auf. — Mit den fetten und ätherischen Ölen läßt sich derselbe bis zum achten Theil seines Gewichts vermischen; bei einem größern Zusatz derselben erfolgt vollständige Trennung, die durch Wärme noch mehr beschleuniget wird. Desgleichen läßt er sich mit Copaivabalsam ebenfalls nur bis zum vierten Theil vermischen, ein größerer Zusatz scheidet sich ab. — Starke Ätzlauge bildet mit dem Perubalsam eine seifenartige Mischung, unter Ausscheidung einer schmierigen Masse. Vitriolöl erhitzt sich bedeutend mit dem Balsam und erzeugt damit künstlichen Gerbstoff. Rauchende Salpetersäure wirkt vorzüglich dann zersetzend auf ihn ein, wenn das Gemisch der Destillation unterworfen wird. Die Bestandtheile des Perubalsams sind ein eigenthümliches, nicht mit Wasser flüchtiges schweres Öl, ein schwerlösliches braunes und ein leichtauflösliches braunes Harz nebst Benzoesäure. Das schwerauflösliche Harz setzt sich ab, wenn man den Balsam in Alkohol von 75 PC. auflöst; es ist leicht zerreiblich, geruch- und geschmacklos und nur in absolutem Alkohol bei Siedhitze auflöslich. Das leichtlösliche Harz läßt sich dadurch darstellen, daß der alkoholischen klaren Lösung, nachdem ihr zuvor durch kohlensaure Natrumlösung die Benzoesäure entzogen worden, und der unverändert abgeschiedene Balsam wieder in 75 Proc. haltigem Alkohol gelöst worden ist, durch Abdampfen der Alkohol entzogen, der zurückbleibende Balsam mit seinem zwölffachen Gewichte weißen Baumöls versetzt und die Mischung etwas erwärmt wird. Die in großer Menge ausgeschiedenen harzigen Flocken werden durch ein Filter von dem Öl geschieden und das Harz durch Auflösen in Alkohol von 75 PC. und nachheriges Abdampfen des Alkohols gereinigt. Es ist ebenfalls gleich dem ersten Perubalsamharze von dunkelbrauner Farbe, geruch- und geschmacklos und im Alkohol leicht löslich. — Das Perubalsamöl, welches sich in dem angewandten Baumöl aufgelöst befindet, läßt sich daraus durch 75 PC. Alkohol ausziehen; es hat die Dicke

Digitized by Google

eines Zuckersaftes, einen eigenthümlichen, milden, balsamischen Geruch und Geschmack und macht, auf Papier gestrichen, einen Fettfleck.

Der weiße peruvianische oder indische Balsam, der durch freiwilliges Ausfließen aus demselben Baume, welcher den schwarzen Balsam liefert, gewonnen werden soll, aber so selten ist, daß er beinahe gar nicht mehr im Handel vorkommt, hat übrigens vor dem schwarzen keinen Vorzug.

3.) Tolubalsam ist der erhärtete Saft des Myroxylon toluiferum, eines im südlichen Amerika einheimischen Baums. Frisch hat derselbe die Dicke des Terpentins, eine schön hellrothbräunliche Farbe, einen angenehmen Geruch, süßlichen, erwärmenden und beißenden Geschmack und kommt gewöhnlich eingetrocknet in kleinen Kürbisschalen als eine bräunlichgelbe oder auch röthlichbraune, spröde, harzige Substanz unter dem Namen Opobalsamum siccum zu uns. In Alkohol ist er völlig löslich und gibt bei der nassen Destillation ein flüchtiges Öl.

Von den mit Benzoesäure und mit wenig flüchtigem Öl verbundenen Harzen sind officinell:

1.) Die Benzoe, Asa dulcis, Benzoë, welche aus Styrax Benzoes, einem ostindischen Baum, nach vorgängigen Einschnitten in Stamm und Äste ausfließt. Sie kommt in großen trocknen, leicht zerreiblichen Stücken zu uns, besitzt eine bräunlichrothe, stellenweise helle rothe Farbe und hat, je besser sie ist, um so mehr weiße, der Gestalt und Größe nach gleichsam mandelartige Körner eingesprengt, welche einen ebenen, etwas fettglänzenden Bruch haben, während die Hauptmasse undurchsichtig, matt und hin und wieder löcherig ist. Ihr Geruch ist angenehm balsamisch, besonders beim Reiben und Anzünden, ihr Geschmack anfangs süßlich, dann scharf und aromatisch brennend. In Alkohol und Essigsäure ist sie ganz, im Äther nur zum Theil löslich; die ätherischen und fetten Öle äußern keine Wirkung auf sie. Die Salpetersäure verwandelt die Benzoe durch wiederholtes Abziehen darüber, wobei eine heftige Einwirkung statt findet, in künstlichen Gerbstoff. Ammoniakflüssigkeit löst nur wenig, kochendes Wasser, Ätzkali- und Ätznatrumlauge aber mehr Benzoe mit brauner Farbe auf. Bei der trocknen Destillation liefert die Benzoe ein flüchtiges, nach Benzoe riechendes Öl, Benzoesäure, fireres Öl und einige Brandharze nebst Kohle. Die Benzoe besteht aus einem gelben, in absolutem Äther löslichen Harz, einem braunen, darin unlöslichen Harz, Benzoesäure, ätherischem Öl, einer extractiven Substanz und einigen Unreinigkeiten. Dr. Kaiser in Landshut will in gereinigter Benzoe durch Verbrennen mit salpetersaurem Ammoniak im Platintiegel Nickel entdeckt haben.

2.) Storax, der aus Styrax off. durch Einschnitte aus der Rinde ausfließende harzige Saft. Der Storax kommt in einzelnen oder leicht an einander hängenden, durchscheinenden, gelblichen oder gelbröthlichen, erbsengroßen Körnern von Wachsconsistenz (Styrax in granis) oder in braunen, gelben und weißen, gleichsam zusammengeflossenen, in der Wärme klebrigen Stücken (Storax in massis), oder in braunen, aus Storax, Sägespähnen und andern

Digitized by Google

Unreinigkeiten zusammengepreßten Stücken oder Kuchen (Storax calamita vulgaris) im Handel vor. Die erste und zweite Sorte findet sich jetzt fast gar nicht mehr, sondern nur die letztere Sorte, der gemeine Storax. Der Geruch des Storax ist sehr angenehm durchdringend, und sein Geschmack scharf, brennend, gewürzhaft. Bei der trocknen Destillation liefert er zuerst dünnflüssiges, dann butterartiges, dann brenzliches Öl. Er besteht aus Harz, Benzoesäure, ätherischem Öl und beigemengten Unreinigkeiten.

Gummiharze oder Schleimharze.

Unter Gummiharzen versteht man natürliche Verbindungen von Harz und Gummi, häufig noch mit Bassorin, ätherischem Öl, scharfem Stoff und andern Substanzen, auf welche Beimischungen man die Eintheilung der Gummiharze gegründet hat. Sie sind nur zum Theil in Alkohol und zum Theil in Wasser löslich, lassen sich aber mit Wasser größtentheils zu einer Emulsion anreiben, und meistens ist eine kleine Menge davon fähig, einer großen Quantität Wasser ein milchiges Ansehen zu geben. Der Alkohol zieht aus ihnen eine mehr klare Tinktur aus, als das Wasser, und der aufgelöste Bestandtheil ist harziger Natur. Verdünnte Essigsäure, verdünnter Alkohol und Ätzlauge lösen sie vollständig auf, und letztere geben damit seifenartige Verbindungen. In der Wärme erweichen sie leicht, schmelzen aber nur zum Theil, geben in der trocknen Destillation neben einem brenzlichen Öl Essigsäure mit Ammoniak verbunden, doch dadurch nicht ganz neutralisirt, und entflammen in offenem Feuer entweder gar nicht oder nicht so leicht, wie die reinen Harze. Sie können in balsamische, stinkende und scharfe eingetheilt werden.

Von den balsamischen Gummiharzen sind folgende officinell.

Der Weihrauch (Olibanum), welcher der an der Luft erhärtete Saft von Boswellia serrata und Amyris Kafal ist. Er kommt in rundlichen, blaßgelblichen, durchscheinenden, zum Theil knolligen oder traubenförmigen Stücken von der Größe einer Bohne bis zu der einer Wallnuß vor, die spröde, von mattem splittrigem Bruch, mit einem weißen Staube bedeckt, übrigens trocken und leicht zerbrechlich sind. Zwischen den Zähnen ist der Weihrauch anfangs spröde, hängt sich aber bald an dieselben an, wird zähe und weich und macht den Speichel milchig. Sein Geschmack ist scharf bitterlich, sein Geruch balsamisch harzig, entfernt terpentinartig. In Alkohol löst er sich nur zum Theil auf, die Lösung röthet Lakmus; in der Wärme schmilzt er nur unvollkommen, dabei einen angenehmen Geruch verbreitend, und liefert, mit Wasser destillirt, unter Zurücklassung des Harzes, Bassorins und aufgelösten Gummis ein blaßgelbes, nach Zitronen riechendes, flüchtiges Öl, bei der trocknen Destillation aber unter Zurücklassung einer dichten salzhaltigen Kohle ein braunes, brenzliches Öl und wenig saures, kaum eine Spur Ammoniak haltendes Wasser. An der Luft verbrennt es mit Flamme und gibt mit kochender Salpetersäure Kohlenstickstoffsäure.

Digitized by Google

Die Myrrhe, Myrrha. Dieses Gummiharz kommt von Amyris Kataf, einem Baume, der in Oberägypten einheimisch ist. Die beste Sorte (Myrrha electa) besteht aus eckigen, gelblich bräunlichen, spröden Stücken oder sogenannten Thränchen, hat einen ziemlich bittern, dabei erwärmend-gewürzhaften Geschmack und einen starken aromatischen, nicht unangenehmen Geruch; beim Kauen hängt sie sich an die Zähne an, löst sich größtentheils im Speichel auf und macht diesen milchig. Die Myrrhe schmilzt in der Wärme nicht, läßt sich aber am Lichte entzünden und brennt mit heller Flamme. Alkohol löst das Harz der Myrrhe auf; die Auflösung röthet Lakmus. Wasser, Wein und verdünnte Essigsäure nehmen mehr davon auf; die Öle haben aber keine Einwirkung auf dieselbe. Die Naphthaarten, die Auflösung des Ammoniaks in Alkohol, so wie das Kalkwasser sind die besten Auflösungsmittel der Myrrhe. Bei der trocknen Destillation liefert die Myrrhe ammoniakhaltige Produkte; mit Salpetersäure gibt sie beim Erhitzen Kohlenstickstoffsäure. Sie enthält neben dem harzigen Bestandtheil (s. oben bei den Harzen) Gummi, Bassorin, Extractivstoff, Benzoesäure und Salze. Das bei der Destillation mit Wasser aus der Myrrhe zu gewinnende Öl ist bereits bei den ätherischen Ölen (S. 211) beschrieben worden.

Das Bdellium ist ein Gummiharz, dessen Abstammung noch unbekannt ist. Es kommt in rothbraunen und gelben, halbdurchsichtigen Stücken zu uns, besitzt einen schwachen, myrrhenartigen Geruch und bitterbalsamischen Geschmack, erweicht sich in der Hitze, klebt stark an den Zähnen und läßt sich an der Lichtflamme entzünden. Bei der trocknen Destillation erhält man daraus ammoniakalische Produkte; es besteht aus ätherischem Öl, Gummi und Harz.

Das Epheuharz, Gummi-Resina Hederae Helicis aus Hedera Helix, ist rothbraun oder braungelb, spröd, riecht schwach gewürzhaft, schmeckt schwach gewürzhaft und verbrennt mit lebhafter Flamme. Es besteht aus Harz, Gummi und mehreren Salzen.

2.) Stinkende Schleimharze.

Der Stinkasant, Teufelsdreck, Asa foetida. Dieses Schleimharz fließt aus der abgeschnittenen Wurzel von Ferula Asa foetida aus und erhärtet an der Luft. Wir erhalten den Stinkasant in unförmlichen Massen, von bräunlicher, stellenweise röthlicher oder gelblichröthlicher Farbe, mit vielen weißen mandelförmigen Körnern vermengt, die nach einiger Zeit auf dem frischen milchweißen Bruche durch den Einfluß der Luft eine pfirschblüthrothe oder auch violettrothe Farbe annehmen, und an der Lichtflamme fast so leicht wie Kampher brennen. Der Geruch des Stinkasants ist äußerst widrig, knoblauchartig, und sein Geschmack scharf bitterlich beißend. Mit Salpetersäure liefert er künstlichen Gerbstoff und bei der Destillation nebst den gewöhnlichen Produkten Schwefelwasserstoffgas. Wird er mit Wasser destillirt, so wird neben einem milchweißen Wasser ein strohgelbes, sehr flüssiges, stark riechendes flüchtiges Öl erhalten, welches Schwefel ausscheiden läßt. Der Schwefelgehalt des Stinkasants zeigt sich auch bei dessen Behandlung mit Ätzlauge, auf nachherigen Zusatz von Säure, wo ein Aufbrausen erfolgt, und

Digitized by Google

ein mit Bleiauflösung getränkter Papierstreifen, auf die aufbrausende Masse gehalten, schwarz gefärbt wird. Trommsdorff erhielt auch, als er das aus dem Stinkasant ausgeschiedene Harz mit Salpetersäure behandelte, neben Sauerkleesäure noch Phosphorsäure. Die Bestandtheile des Stinkasants sind: Gummi, Harz, flüchtiges Öl, Bassorin, Extractivstoff, Schwefel, (Phosphor?) und einige Salze. — Man gibt den Asant am häufigsten in Pillen, weil auf diese Weise der widerliche Geruch und Geschmack am besten versteckt wird. Angelini hat beobachtet, daß Stinkasant enthaltende Pillen nach einiger Zeit ihren Metallglanz verloren und schwarz geworden waren. Bei seiner Anwendung in flüssiger Form wird er gewöhnlich mit Eidotter und Wasser abgerieben, oder man wählt seine Auflösung in Alkohol. Da aber das Eigelb bald verdirbt, so hat Duclou im Bull. gén. de therap. méd. et chir. 30. Juill. 1836 (s. auch B. Rep. 7. S. 240) folgendes Recept mitgetheilt, um das Mittel auf der Stelle bereiten zu können. Man nimmt 8 Unzen gut getrockneten Stinkasant, 1 Pfund gestoßenen arabischen Gummi und ebensoviel gestoßenen Zucker. Den Asant stößt man mit beiden letztern Pulvern in einem eisernen Mörser zusammen und siebt das nicht mehr zusammenhängende Pulver durch ein Sieb. Zu diesem Gemenge wird nun 1½ Pfund Mandelöl gemischt und dann 1½ Pfund kochendes Wasser portionenweise zugesetzt, die erhaltene Emulsion durch Leinwand geseiht und zum Gebrauch aufbewahrt. Diese Mixtur soll sich sehr lange unverändert halten und kann in allen Verhältnissen mit Wasser gemischt werden, mit welchem sie eine weiße, vollkommene Emulsion bildet. Jede Drachme enthält 5 Gran Asa foetida.

Das Ammoniakgummi, Gummi Ammoniacum, ist der an der Luft erhärtete Milchsaft einer in Norden von Persien einheimischen, von Don Dorema armeniacum genannten Pflanze. Von dem Ammoniakgummi kommen 2 Sorten vor, nehmlich Ammoniacum in granis und Ammoniacum in massis. Es ist gelblichweiß, durchscheinend, in der Kälte zerreiblich, von muschligem, fettglänzendem Bruch, widrigem Geruch und schwach bitterem und scharfem Geschmack. Das Ammoniakgummi besteht aus flüchtigem Öl, Harz (s. oben bei den geschmacklosen Hartharzen), Gummi, Bassorin und einigen Salzen.

Galbanum, Mutterharz, stammt von Galbanum officinale ab, aus welcher Pflanze es als Milchsaft ausfließt und an der Luft erhärtet. Es kommen von diesem Gummiharz 2 Sorten vor, die bessere in Körnern, die zweite in Kuchen. Das Galbanum ist gelblichweiß oder gelbröthlich, und die Körner sind unter sich zusammengebacken. Die Sorte in Kuchen enthält in einer braunen Masse mehrere weiße Körner eingemengt. Das Galbanum ist in der Kälte spröde, in der Wärme erweichend, von unangenehmem Geruch und scharfem bitterem Geschmack; in Alkohol gelöst röthet es Lakmus und bildet, wie alle Gummiharze, mit Wasser eine Emulsion. Bei der Destillation mit Wasser wird das S. 201 erwähnte flüchtige Öl erhalten, und bei der trocknen Destillation kommt ein saures Wasser, ein hellgrünes, dann

Digitized by Google

blaues, zuletzt braunrothes Öl zum Vorschein. Es besteht aus flüchtigem Öl, Harz, Gummi, Bassorin, bitterem Extractivstoff und mehreren Salzen.

Zu den stinkenden Schleimharzen gehört auch noch das Sagapengummi und das Opopanargummi.

Von den scharfen Schleimharzen sind offizinell:

Das Euphorbium, Gummi Euphorbii, welches der aus Euphorbium officinarum und andern ausländischen Euphorbiumarten ausfließende und an der Luft erhärtete Milchsaft ist und in äußerlich gelblichen oder bräunlichen Stückchen zu uns kommt. Die Stücke sind von dem Ansetzen und Eintrocknen des Saftes an den Stacheln der Pflanze häufig ausgehölt und daher mit kleinen Löchern versehen. Das Euphorbium ist ohne Geruch, verbreitet angezündet einen nicht unangenehmen Geruch und brennt mit heller Flamme. Beim Kauen im Munde anfangs geschmacklos, verursacht es bald einen äußerst ätzenden und brennenden Geschmack, der sehr lange anhält und sich kaum durch Ausspülen des Mundes mit Öl lindern läßt. Beim Pulvern verursacht der aufsteigende Staub heftiges und anhaltendes Niesen, weshalb man sich durch ein vorgebundenes nasses Tuch möglichst zu schützen hat. Es besteht aus Harz, Wachs, Federharz und einigen äpfelsauren Salzen.

Das Scammonium wird von Convolvulus Scammonia, einer in Syrien häufigen Pflanze, gewonnen. Es kommen mehrere Sorten davon im Handel vor. Das beste ist das aleppische Scammonium. Es ist schwarzgrau, schmilzt vollständig in der Hitze; sein Pulver gibt, mit Wasser gerieben, eine Milch, vereinigt sich beim Kochen mit demselben, löst sich in Ätzlauge, und der alkoholische Auszug röthet Lakmus. Bei der trocknen Destillation geht ein saures brenzlichtes Wasser und ein leichtes schwärzliches Öl über. Es besteht aus Harz, Gummi, Bitterstoff und Salzen.

Das Gummigutt ist der aus Stalagmites cambogioides, einem auf Ceylon und in Siam wachsenden Baum, ausfließende und an der Luft erhärtete Milchsaft. Es kommt in graugelblich bestäubten, unförmlichen Kuchen oder dicken, wie Wachsstock gewundenen, cylindrischen Massen zu uns. Es ist gelb, an den Kanten durchscheinend, spröde, von muschligem Bruch, geruchlos, im ersten Augenblick geschmacklos, beim längeren Kauen aber scharf und zuletzt süßlich schmeckend, den Speichel anlockend und ein Gefühl von Trockenheit im Munde zurücklassend. In der Wärme dunstet es einen besondern Geruch aus, ist aber, ohne daß es sich zersetzt, nicht schmelzbar; an der Lichtflamme entzündet es sich und brennt mit einer hellen, Ruß absetzenden Flamme. Bei der trocknen Destillation des Gummigutts kommt ein braunes, saures Wasser, wenig leichtes, viel schweres Öl zum Vorschein, und mit Salpetersäure behandelt wird es in Kohlenstickstoffsäure umgeändert. Es besteht aus einem gelben Farbstoff, Gummi und einigen Salzen. Das Harz, mittelst Alkohol aus Gummigutt dargestellt, ist glänzend gelb und verbindet sich mit Ätzlauge zu einer gleichsam öligen Flüssigkeit von dunkelrother Farbe, welche, zur Trockne abgeraucht, eine dunkelrothe, beinahe schwarze Seife darstellt.

Digitized by Google

Anhang zu den Harzen.

Lackfirnisse und Ölfirnisse.

Ein großer Theil der Harze wird zu Firnissen angewendet, und man löst sie zu diesem Behuf entweder in Alkohol oder in Ölen auf, wo mit ersterm Auflösungsmittel die Lack- oder Weingeist-Firnisse, mit den Ölen aber die sogenannte Ölfirnisse entstehen. Die Anwendung dieser Firnisse beruht auf dem Umstande, daß nach Verdunstung des Auflösungsmittels ein dünner Überzug von Harz zurückbleibt, welcher die überzogene Fläche glänzend macht und sie vor Feuchtigkeit und Naßwerden schützt. Ein guter Firniß muß daher die Einwirkung der Luft von den damit überzogenen Gegenständen gehörig abhalten, darf daher auch nicht vom Wasser angegriffen werden, denn sonst würde seine Wirkung nur von kurzer Dauer seyn, muß sich ferner auch gehörig ausdehnen lassen, so daß keine Zwischenräume bleiben, und sich endlich nicht abblättern. Einen Körper, welcher mit einem Firniß überzogen ist, nennt man lackirt.

Die Weingeistfirnisse gerathen immer am besten, wenn sie mit wasserfreiem Alkohol gemacht werden; sie trocknen schneller und widerstehen vollkommen selbst der Einwirkung von schwachem Spiritus. Gewöhnlich werden die Firnisse jedoch mit Spiritus von 0,833 spec. Gewicht bereitet. Wenn Alkohol auf Harze wirkt, so erweichen sie meistens und kleben zusammen, wodurch die Einwirkung des Auflösungsmittel viel langsamer von statten geht. Man verhindert dieß auf die Weise, daß das gröblich gestoßene Harz mit ungefähr ⅛ seines Gewichts grobem Glaspulver genau gemengt wird, welches sowohl das Zusammenbacken des Harzes, als auch sein Ankleben an den Boden des Gefäßes verhindert. Ein Zusatz von venetianischem Terpentin hat den Nutzen, daß das zurückbleibende Harzhäutchen durch Stoßen nicht so leicht Risse bekommt, indem dadurch der Harzüberzug eine gewisse Weichheit erhält. Da jedoch der Terpentin im Allgemeinen nichts weiter thut, als daß er die Zeit des Eintrocknens, von wo an der Firniß Sprünge bekommen würde, verzögert, so thut man besser, statt seiner verdicktes Leinöl in Alkohol aufzulösen und diese Auflösung in einer richtigen Quantität statt des Terpentins oder zugleich mit diesem anzuwenden. Aber es ist nothwendig, davon nicht so viel zuzusetzen, daß der Harzüberzug nach Verdunstung des Alkohols klebrig bleibe.

Tingry theilt über die Zubereitung guter Lackfirnisse folgende allgemeine Vorschriften mit. Soll einer oder der andere Firniß dargestellt werden, so wird das Harz zu Pulver gestoßen, demselben ⅛ weißes gestoßenes Glas zugesetzt, das Gemenge in einen gläsernen Kolben gebracht, der Alkohol hinzugesetzt, der Kolben mit seiner Kugel in einen Kessel mit siedendem Wasser gestellt, und das Wasser ein bis zwei Stunden lang im Kochen erhalten, während welcher Zeit die Masse beständig mit einem hölzernen Stäbchen, und zwar so lange umgerührt werden muß, bis die Auflösung der Harztheile er-

Digitized by Google

folgt iſt. Kommt Terpentin zu einem ſolchen Firniß, ſo wird ſolcher vorher in einem andern Gefäß bis zum Flüſſigwerden erwärmt, worauf derſelbe der übrigen Maſſe zugeſetzt, und nun das Ganze noch eine halbe Stunde hindurch im heißen Waſſer erhalten wird. Man nimmt den Kolben ſodann aus dem Keſſel und rührt die Miſchung anhaltend um, bis ſie zu erkalten anfängt. Den Tag darauf wird alsdann die Auflöſung durch Baumwolle geſeiht, wo ſolche nun den fertigen Firniß darſtellt. Zum farbloſen Firniß nimmt man 6 Theile Sandarac, 3 Theile Maſtix, 1 Theil Elemi, ¼ venetianiſchen Terpentin, 4 Theile Glaspulver und 32 Alkohol. Eine andere Vorſchrift iſt: 12 Theile Sandarac, 4 Theile Elemi, 2 Theile Anime, 1 Theil Kampher und 64 Theile Alkohol. Dieſer Firniß iſt hart, nicht biegſam und nur auf harten Gegenſtänden, wie Doſen, Futteralen und dergl. anwendbar. Ein minder feſter Firniß, der ebenfalls auf Doſen, Etuis ꝛc. von Papiermachée ſehr anwendbar iſt, aber nur wenig Feſtigkeit beſitzt, wird nach folgender Vorſchrift erhalten: 12 Loth Maſtix, 6 Loth Sandarak, 8 Loth geſtoßenes Glas, 6 Loth venetianiſchen Terpentin und 64 Loth Alkohol.

Die farbloſeſten Firniſſe erhält man von Copal, der in Äther aufgequollen und in heißem Alkohol aufgelöſt iſt, welchen letztern man in kleinen Antheilen zuſetzt. Der zurückbleibende Harzüberzug hat keine bemerkbare Farbe. Einen andern, aber ſichtbar gelblichen Firniß erhält man durch Auflöſen von geſchmolzenem Copal und etwas Terpentin in abſolutem Alkohol. Die Löslichkeit des Copals wird begünſtigt, wenn man denſelben bei ſehr gelinder Hitze ſchmilzt und ihn dann auf Waſſer ausgießt. — Ein ſchöner Copalfirniß wird nach Tingry auf folgende Weiſe dargeſtellt: 1 Loth Kopal wird zum feinſten Pulver zerrieben und hierauf in kleinen Theilen in eine gläſerne Flaſche gethan, in der ſich bereits 4 Loth rektifizirter Äther befinden, worauf man das Ganze während einer halben Stunde wohl umſchüttelt und hierauf ruhig ſtehen läßt. Findet ſich nach geſchehenem Schütteln, daß die Wände des Glaſes mit dünnen Wellen bedeckt erſcheinen, ohne daß die Flüſſigkeit klar iſt, ſo gibt dieſes einen Beweis, daß die Auflöſung des Kopals nicht vollſtändig iſt, und es muß noch mehr Äther hinzugefügt werden. Soll dieſer Firniß Anwendung finden, ſo iſt es gut, um die ſchnelle Verflüchtigung des Äthers zu vermeiden, den damit zu lackirenden Körper vorher mit einer ſehr dünnen Lage eines flüchtigen Öls zu bedecken, welches dann mit einem Lappen abgewiſcht wird, worauf der Firniß mit einem Pinſel aufgetragen werden kann. Nach einer andern Angabe wird ein vorzüglicher Kopalfirniß erhalten, wenn man 1 Loth Kampher in 12 Loth Äther auflöſt, dieſe Auflöſung zu 4 Loth ausgeſuchtem waſſerhellen, in das feinſte Pulver verwandelten Kopal ſchüttet, und nachdem dieſe 3 Stoffe in einer wohl verkorkten Flaſche bei mittlerer Temperatur mehrmals tüchtig (bis nach erfolgter theilweiſen Auflöſung und Aufſchwellen des Copals) durchgeſchüttelt worden ſind, noch 4 Loth Alkohol von 0,84 hinzufügt und nun nochmals Alles gehörig durcheinander ſchüttelt. Dieſer Firniß ſcheidet ſich in der Ruhe in 2 Schichten;

Digitized by Google

die obere ist der eigentliche Firniß, die untere mehr kopalhaltige kann man nochmals mit Äther und Kampher behandeln. — Die Löslichkeit des Kopals wird ebenfalls befördert, wenn man ihn, wie schon oben bei Betrachtung des Kopals erwähnt wurde, im gepulverten Zustand der Luft längere Zeit aussetzt. Man streut das Pulver nach Trommsdorff (systematisches Handbuch der gesammten Chemie. 6. B. S. 416) auf Papier und läßt es mehrere Wochen lang in der Nähe eines Ofens liegen, so daß es recht austrocknet; alsdann setzt man zu 4 Unzen dieses gepulverten Kopals in einer Phiole 12 Unzen absoluten Alkohols, und schüttelt alles gut um. Nachher setzt man die Phiole in das Sandbad und vermehrt das Feuer stufenweise bis zum Sieden, und wenn sich nichts mehr löst, so läßt man es erkalten und gießt die helle Flüssigkeit von dem Unaufgelösten ab, worauf man noch ein und eine halbe Unze venetianischen Terpentin zusetzt.

Der beste Firniß ist, wenn man einen Stich ins Braune abrechnet, der gewöhnliche Gummilackfirniß aus 6—8 Theilen Schellack, 3—4 Theilen Sandarak, 1 Theil venetianischem Terpentin, 4 Theilen Glaspulver und 60 Theilen Alkohol. Man kann auch diesen Firniß nach folgendem Verhältniß zusammensetzen: 8 Theile Schellack, 8 Theile Sandarak und 4 Theile Mastix auf 80 Theile Alkohol. Der letztere Firniß eignet sich gut zu Messingarbeiten. Wird das Gummilack vorher durch Chlor gebleicht, so wird auch dieser Firniß fast farblos.

Man kann auch statt des Alkohols sich des Terpentinöls zur Auflösung der Harze bedienen, in welchem Fall man die Terpentinfirnisse erhält. Ein farbloser Terpentinfirniß wird dargestellt, wenn man 24 Theile Mastix, 3 Theile venetianischen Terpentin, 1 Th. Campher und 10 Th. zerstoßenes Glas mit 72 Theilen rectifizirtem Terpentinöl in Digestion stellt. Dieser Firniß wird auf Ölmalerei, Karten, Zeichnungen und Kupferstichen angewendet, nachdem das Papier vorher mit einer Auflösung von Hausenblase überzogen worden ist, um das Durchschlagen des Firnisses zu verhindern. — Ein Kopalfirniß läßt sich mit Terpentinöl darstellen, wenn man den in erbsengroße Stücke zerschlagenen Kopal in eine Glasflasche mit dünnem Boden legt, diese an einen Stock befestigt, über Kohlenfeuer hält und behutsam umschüttelt, bis aller Kopal bei einer so gelinden Wärme geschmolzen ist, daß er noch nicht braun zu werden anfängt. Dann wird Terpentinöl so weit erhitzt, daß es sich kaum anfassen läßt, aber nicht stärker, nach und nach in kleinen Antheilen zugegossen und durch Umschütteln mit dem Kopal vermischt. Gießt man alles auf einmal zu, so coagulirt der Kopal und löst sich dann nicht mehr auf. Coagulirt der geschmolzene Kopal, auch wenn kleine Antheile Öl zugesetzt werden, so muß man eine andere Portion schmelzen. — Dunklere Terpentinfirnisse erhält man durch gemeinschaftliches Auflösen von Gummilack und Colophon in dem 3 bis 4fachen Gewichte Terpentinöl.

Man kann diese Alkohol- und Terpentinfirnisse verschiedentlich färben: gelb, mit Kurkuma, Orlean, Safran, Gummigutt; roth, mit Drachenblut, Cochenille, Sandelholz, Saflor, Alkannawurzel; grün, mit essigsaurem Ku-

Digitized by Google

pferoxyd und Terpentinfirnisse mit dem Niederschlag, der durch Zersetzung der Verbindung des Harzes mit Kali durch ein Kupferoxydsalz entsteht, welchen man abscheidet, trocknet und im Firniß auflöst. Im Übrigen kann man alle undurchsichtigen Farben durch Einmischung einer geriebenen Farbe, wie Zinnober, Indigo, Berlinerblau, Chromgelb bereiten, die aber hiezu geschlämmt seyn müssen. Der sogenannte Goldfirniß wird aus 8 Theilen Körnerlack, 8 Theilen Sandarac, 4 Th. venetianischem Terpentin, 1 Th. Drachenblut, ½ Th. Curcumä, ½ Th. Gummigutt und 64 Th. Terpentinöl bereitet. Mit Alkohol wird er aus 4 Theil Körnerlack, 4 Th. Sandarac, 4 Th. Mastix, 4 Th. Elemi, 1 Th. Drachenblut und 192 Th. Alkohol von 0,85 gemacht. Dieser letztere Firniß ist roth und muß daher mit Gelb versetzt werden, was man so bewirkt, daß man einen gleichen Firniß, aber statt mit Drachenblut, mit eben so viel Gummigutt bereitet, und will man einem Gegenstand einen goldähnlichen Überzug geben, so versucht man, welches Verhältniß beim Vermischen der beiden Firnisse sich am besten hiezu eignet. Man kann Messing vortrefflich dem matten Golde ähnlich machen, wenn man seine Oberfläche einige Secunden lang durch ein Gemisch von 6 Theilen salzsäurefreier Salpetersäure und 1 Th. Schwefelsäure corrodiren läßt, unmittelbar darauf in einer warmen gesättigten Auflösung von Weinstein wäscht und darauf bis zur völligen Trockenheit mit trocknen Sägespänen abreibt; dann streicht man den Firniß mit einem Pinsel auf und trocknet das Messing in der Wärme. Alle messingenen Instrumente zu physikalischem oder mathematischem Behuf müssen gefirnißt werden, wenn das Metall vor Einwirkung der Luft geschützt bleiben soll.

Die fetten Firnisse werden bereitet, indem man mit Hülfe des Feuers in einem fetten Öle Harze auflöst. Die Darstellung des gewöhnlichen Leinölfirnisses ist bereits oben S. 120 angegeben worden. Einen schönen weißen fetten Ölfirniß erhält man, wenn man kaltgepreßtes Mohnöl in flachen Schüsseln einige Monate dem Sonnenlicht und dem Einfluß der Luft aussetzt. — Aus dem Bernstein wird ein schöner Firniß dargestellt, wenn man denselben in einer flachen, eisernen Pfanne der Einwirkung eines gleichförmigen Kohlenfeuers so lange aussetzt, bis er schmilzt. Er wird hierauf vom Feuer genommen, mit einem Blech bedeckt, und zum Erkalten hingestellt. Auf einen Theil des so vorbereiteten Bernsteins schüttet man nun 3 Theile Leinölfirniß und erwärmt die Mischung, bis aller Bernstein aufgelöst worden ist. Man nimmt sie hierauf vom Feuer, und setzt ihr, wenn sie beinahe kalt geworden ist, vier Theile Terpentinöl zu. Nachdem sich das Ganze durch Setzen geklärt hat, wird es durch ein leinenes Tuch geseiht. Es ist jedoch darauf zu sehen, daß beim Rösten des Bernsteins kein zu starker Feuersgrad statt findet, weil dann der Bernstein verbrennt und dadurch untauglich zur Darstellung des Firnisses wird. Ist dagegen die Temperatur zu niedrig, so sintert der Bernstein zu einem braunen Kuchen zusammen und muß dann noch so lange erhitzt werden, bis er die Hälfte seines Gewichts verloren hat. Der Rückstand von der Bereitung der Bernsteinsäure, wenn die Erhitzung des Bernsteins nur bis zu dem

Digitized by Google

Punkte gesteigert wurde, wo die schmelzende und schäumende Masse plötzlich einsinkt (s. 1. B. S. 196), gibt ebenfalls, auf die angegebene Weise behandelt, einen guten Firniß. — Ein öliger Kopalfirniß wird erhalten, wenn man 6 Loth rectifizirtes Lavendelöl nebst ¼ Quentl. Kampher in einem gläsernen Kolben so lange in der Wärme erhält, bis der Kampher aufgelöst ist und die Mischung zum Aufwallen kommt, hierauf 4 Loth gepulverten Kopal in kleinen Antheilen hinzuschüttet und alles ununterbrochen so lange umrührt, bis der Kopal geschmolzen ist und nun so viel Leinölfirniß hinzusetzt, daß der Firniß die erforderliche Dichtigkeit erhält. — Ein für Wasser ganz undurchdringlicher Firniß wird aus Kautschuck, Terpentinöl und Leinölfirniß bereitet. Das feingeschnittene, durch kochendes Wasser beinahe gelatinöse Kautschuck wird in einem ziemlich stark erwärmten Mörser mit Hülfe von Terpentinöl so viel wie möglich zertheilt und dann im warmen Leinölfirniß aufgelöst. Mit solchem Firnisse überzogene Gegenstände sind dem Wasser undurchdringlich.

Saccharum. Zucker.

Der Zucker macht einen unmittelbaren Bestandtheil des Pflanzenreichs aus, und findet sich auch, wiewohl nur selten, im Thierreiche. Er zeichnet sich durch seinen rein süßen Geschmack, Auflöslichkeit in Wasser und verdünntem Alkohol und Unlöslichkeit in Äther aus. Er bietet jedoch manche Abweichungen dar, so daß man 2 Gattungen desselben annehmen kann, die wesentlich verschieden zu seyn scheinen; zur ersten gehören diejenigen Zuckerarten, welche der geistigen Gährung fähig sind, d. h., welche sich unter Mitwirkung von Wasser und Ferment in Kohlensäure und Alkohol verwandeln können; zur andern Gattung gehören dagegen solche Zuckerarten, welche dieser Umwandlung nicht fähig sind.

A. Der gährungsfähige Zucker zerfällt nach der Gestalt, in der er erhalten wird, in 3 Untergattungen, nemlich 1.) gemeinen oder krystallisirbaren Zucker; 2.) den griesigen oder krümlichen Zucker, der nicht krystallisirbar ist, höchstens nur feinnadlich erscheint; endlich 3.) den Schleimzucker, der gar nicht in fester Form dargestellt werden kann, und häufig mit den beiden vorigen Arten in Verbindung vorkommt.

1.) Der gewöhnliche krystallisirbare Zucker war als krystallisirter Saft schon lange in Indien und China bekannt und wurde daselbst aus dem dort wild wachsenden Zuckerrohr erhalten. Später wurde das Zuckerrohr auch auf Ceylon, Manilla, den Molucken ꝛc. als einheimische Pflanze gefunden und nach der Entdeckung von Amerika dorthin verpflanzt, so daß jetzt der meiste Zucker von daher nach Europa gebracht wird.

Das Zuckerrohr ist aber nicht die einzige Pflanze, welche den Zucker mit Vortheil aus sich darstellen läßt, wiewohl keine andere hinsichtlich des Ertrags mit ihm in Vergleich kommen kann. Am reichhaltigsten nach dem Zuckerrohr ist der Zuckerahorn, ein in den großen Wäldern von Nordamerika einheimischer Baum, aus dessen Saft, so wie aus dem Saft von noch an-

Digitized by Google

dern Ahornarten, man daselbst Zucker gewinnt. Die Runkelrüben werden vorzüglich in Frankreich und in Deutschland in neuester Zeit mit Nutzen zur Zuckerfabrikation verwendet, nachdem schon Marggraf bereits 1747 die Darstellung des Zuckers aus denselben gezeigt hatte.

Um den Zucker aus dem Zuckerrohr zu gewinnen, wird dieses im reifen Zustande auf Mühlen zerquetscht und der Saft ausgepreßt. Der Saft, welcher nach Proust aus krystallisirbarem und flüssigem Zucker, grünem Satzmehl, Gummi, Extractivstoff, Äpfelsäure und Gyps besteht, wird nach einigem Abklären mit Kalkmilch vermischt und bis + 48° R. erhitzt. Hiebei verbinden sich die in dem Zuckersaft enthaltenen, die geistige Gährung sehr bald einleitenden Bestandtheile — der Schleim, Pflanzeneiweiß und nach Guibourt die Gallertsäure — mit der Kalkerde, bilden eine zusammenhängende Masse und erheben sich auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Dieser Schaum wird mit einem Schaumlöffel weggenommen, die Flüssigkeit in einen zweiten Kessel geleitet und hier mit Kalkwasser gekocht, wobei sie sich noch weiter klärt. Der verdunstete Saft wird jetzt durch Weidenflechtwerk, welches mit Leinwand bedeckt ist, durchgeseiht, sechs bis acht Stunden lang der Ruhe überlassen, durch Abgießen von den niedergefallenen erdigen Stoffen getrennt und nun in einem neuen Kessel bis zum Krystallisationspunkt eingekocht. Er wird dann in hölzerne Fässer vertheilt, welche auf dem Boden einige, mit den Stielen der Palmblätter verstopfte, Löcher haben, und der Krystallisation überlassen, welche man durch Umrühren des Syrups befördern kann. Nachdem die Krystallisation erfolgt ist, werden die verstopften Löcher geöffnet, wo der braune Syrup abläuft, der krystallisirte Theil aber wird, nachdem er in der Sonne getrocknet worden, unter dem Namen Cassonade, Moscovade, roher Zucker versendet. Der abgelaufene Syrup wird, wenn er nach wiederholtem Abdampfen keinen Zucker mehr ausscheidet, unter dem Namen Melasse oder schwarzer Syrup verkauft. Die Krystallisation des Zuckers wird auf zweierlei Weise bewerkstelligt; die eine ist die langsame und regelmäßige, die andere eine schnelle und unregelmäßige. Bei der letztern oder der Körnung, wo der Syrup sehr schnell und bedeutend verdichtet wird, muß der Zuckersaft vorzüglich gut gereiniget worden seyn, da eine bedeutende Menge nicht krystallisirter Zucker, Extractivstoff, so wie andere Beimengungen die entstehenden kleinern Zuckerkrystalle so innig in sich einmengen, daß deren Absonderung unmöglich ist, und alles eine dicke breiartige Masse bildet. Dagegen erfolgt die Krystallisation des Zuckers bei einer langsamen Verdampfung auch dann noch, wenn in dem Saft auch eine bedeutende Menge jener fremden Stoffe gegenwärtig sind. In Westindien wird aller Zucker durch die Körnung dargestellt; nur in Ostindien bedient man sich der regelmäßigen Krystallisation, wo aber die Zuckerbereitung noch nicht denjenigen Grad von Vollkommenheit erreicht zu haben scheint, auf welchem sie in Westindien steht. Es ist bekannt, daß von den Raffinirern der westindische Zucker stets dem ostindischen vorgezogen wird, ein Umstand, der nicht allein auf einen geringern Gehalt an Krystallwasser im westindischen,

Digitized by Google

als im ostindischen, gegründet ist. — Der rohe Zucker ist mehr oder weniger gelb, braun oder dunkelbraun, körnig krystallinisch, feucht und klebrig und um so besser, je sorgfältiger beim Schäumen und Reinigen zu Werke gegangen wurde. Seine Güte hängt von der hellen Farbe, Härte, crystallinischen Beschaffenheit und Abwesenheit eines brenzlichen Geruchs und Geschmacks ab. Es kommt jetzt auch ein reinerer, mehr oder weniger weißer Rohzucker unter den Namen gedeckter Zucker, Farin vor, wo man den Zuckersaft weniger stark einkocht und nach dem Kühlen nicht in die Fässer, sondern in große Formen bringt, deren Öffnungen in der Spitze mit einem Stöpsel verstopft sind, worinnen man den Saft mit hölzernen Messern bis zum Erkalten rührt. Nachdem die Melasse durch die geöffneten Löcher abgelaufen ist, wird der Boden der Brode mit Thonbrei, wie bei der Raffination in den Zuckersiedereien, belegt, die Brode dann aus den Formen genommen, die braunen Spitzen abgeschlagen und das Übrige in der Trockenkammer getrocknet.

Der Rohzucker, wie er durch die beschriebenen Verfahrungsarten im Großen dargestellt wird, enthält immer noch fremdartige Beimengungen, vorzüglich Schleimzucker und muß nun davon durch das Raffiniren befreit werden, welches in Europa in den Zuckerraffinerien bewerkstelligt wird. Die Raffination des Zuckers besteht aus folgenden Operationen: aus dem Auflösen des Rohzuckers in Wasser, (gewöhnlich in Kalkwasser, da der Zucker immer Säure und Schleim enthält), dem nachherigen Klären, Filtriren, Einkochen, Krystallisiren der Lösung, dem Decken und endlich dem Trocknen. Zu diesem Zweck wird der Rohzucker in einer solchen Quantität Kalkwasser aufgelöst, daß die Auflösung 32 Grad an der Spindel zeigt. Man erhitzt die Auflösung in einem Kessel bis auf 50° R., setzt 4 Proc. thierischer Kohle hinzu, läßt dann eine Stunde lang kochen und filtrirt noch kochend heiß durch ein Tuch, um die Kohle abzusondern. Ist darauf die filtrirte Flüssigkeit bis zu 32° R. erkaltet, so setzt man auf 400 Kilogrammen Zucker 40 Stück Eiweiß, welche in einigen Litres Wasser gerührt sind, oder ein äquivalentes Quantum Blut zu, rührt alles gut um, erhitzt bis zum Blasenwerfen und nimmt dann den Kessel vom Feuer. Der sich jetzt bildende Schaum wird nach einiger Zeit mit einem Schaumlöffel abgeschöpft und der Saft durch Wolltücher geseiht. Man kann auch den Rohzucker durch Alkohol von der Melasse befreien, wenn man denselben 24 Stunden lang mit Alkohol auszieht, die Auflösung abgießt, den zurückbleibenden Zucker trocknet und in Wasser auflöst. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene klare Zuckerlösung wird sodann in offenen, theils durch freies Feuer, theils durch Dampf geheitzten Pfannen möglichst schnell (um die Verwandlung des krystallinischen in nicht krystallisirenden Zucker möglichst zu vermeiden) bis zur gehörigen Consistenz eingesotten. Diesen Punkt erkennt man daran, wenn eine herausgenommene Probe Saft beim Erkalten langsam erstarrt oder wenn dieselbe zwischen dem Daumen und Zeigefinger sich zu einem Faden ziehen läßt, der unten abgeht, sich biegt und wieder aufzieht. Die Zuckerlösung wird nun schnell in die Kühlgefäße gebracht und darin unter beständigem Umrühren mit hölzernen Stä-

Digitized by Google

ben (theils um die Abkühlung zu beschleunigen, theils um die Krystallisation zu stören) bis auf 40° R. abgekühlt. Ist sie auf diese Temperatur herabgekommen, so füllt man damit die bereits in Reihen in der Füllstube aufgestellten kegelförmigen, aus feinem Thon gefertigten, gut gebrannten, an der Spitze mit dem zu verstopfenden Loche durchbohrten und mit Zuckerlösung vorher getränkten Zuckerhutformen an, rührt während des Erkaltens und Krystallisirens ein paarmal um, um die Bildung großer Krystalle zu verhindern und dem Zucker ein feinkörniges, dichtes Gefüge zu geben, und öffnet nach vollständigem Erkalten und Krystallisiren die Löcher der Hutformen, um den flüssig gebliebenen, Schleimzucker haltenden, Syrup in darunter gesetzte Töpfe abfließen zu lassen. Um nun aus dem Zucker die noch dabei befindlichen färbenden Theile hinwegzunehmen, schreitet man zur Operation des Deckens, welche darin besteht, daß man die Grundfläche der Zuckerhüte etwa bis 1 Zoll tief abkratzt, das Weggenommene durch eine eben so starke Schicht gepulverten weißen Zuckers ersetzt, und mit einer Lage weißen magern Thon, welcher mit Wasser angefeuchtet worden, bedeckt, auf welche man von Zeit zu Zeit etwas Wasser schüttet. Statt des Thons bedient man sich jetzt auch in manchen Raffinerien eines mit Alkohol getränkten Schwamms. Das Wasser oder der Alkohol, aus dem Thon oder aus dem Schwamm langsam durch den Zucker hindurch sickernd, löst die färbenden Theile und den noch vorhandenen schleimzuckerigen Syrup auf und fließt nun durch die Öffnung der Form ab. Man fährt fort, die beschriebene Operation zu wiederholen, bis der Zucker die erforderliche Weiße hat. Die Brode werden hierauf aus den Formen losgeschlagen, auf Bastmatten mit übergestürzten Formen umgekehrt (damit die an der Spitze befindliche Feuchtigkeit sich durch das ganze Brod vertheile) und in die Trockenstube gebracht, aus welcher durch einen Abzugscanal die heiße feuchte Luft beständig entfernt wird. Hat der Zucker durch diese einmalige Raffination noch nicht die verlangte Weiße und Härte erlangt, so wird er noch einmal aufgelöst und der ganze Proceß wiederholt. Ein gehörig raffinirter Zucker muß trocken, fest, glatt, klingend, durchscheinend, sehr weiß und feinkörnig seyn. Der Zusatz von thierischer Kohle beim Raffiniren soll wegen der darin befindlichen, leicht in Wasser auflöslichen Salze (Döbereiner fand nämlich in der im Handel vorkommenden thierischen Kohle, wie sie zum Raffiniren des Zuckers gebraucht wird, außer Stickstoffkohle und basisch phosphors. Kalk, etwas Chlornatrium, phosphorsaures und kohlensaures Natrum und Schwefelcalcium) Schuld des leichten Zerfließens mancher Sorte raffinirten Zuckers seyn. Die verschiedenen Arten von Zucker, welche im Handel unterschieden werden, als Melis, Raffinade, Canarienzucker u. s. w., durch welche Benennungen man Zucker von verschiedenen Graden der Feine und Weiße bezeichnet, erhält man, indem man mehr oder weniger vorzügliche Arten von Rohzucker zu ihrer Bereitung wählt oder die Raffination öfter wiederholt. Der sogenannte Kochzucker wird aus schlechterm Rohzucker, dem Schaum und Syrup gesotten und in große Formen gegossen, wo er nur oben einen etwas weißen Boden gibt, in der Mitte aber graugelb und unten an der Spitze braun bleibt.

Digitized by Google

Der Zuſatz des Kalks ſowohl beim Verſieden des rohen Zuckerſaftes, als bei dem nachherigen Raffiniren des Zuckers hat nicht blos zum Zweck, die urſprünglich im Safte des Zuckerrohrs enthaltene freie Säure, welche nur wenig beträgt, zu ſättigen, ſondern auch, nach Thenard, den Schaum conſiſtenter zu machen und ſeine Abſcheidung zu befördern, indem er mit dem Eiweißſtoff eine Zuſammenſetzung bildet, welche leichter coagulirt als das Eiweiß für ſich. Auch iſt nicht unwahrſcheinlich, daß während der ganzen Zeit, wo der Zucker der Einwirkung des Feuers unterliegt, eine Säure erzeugt werde, welche zu ihrer Entfernung den öftern Zuſatz des Kalks erfordert. Der Kalk äußert ſelbſt bei der Temperatur, wobei der Syrup ſiedet, keine zerſtörende Wirkung auf den Zucker, auch üben die löslichen Kalkſalze keine ſchädliche Wirkung darauf aus. Eben ſo wenig iſt ein Zurückbleiben des Kalks bei dem raffinirten Zucker zu befürchten, da hier der Kalk als Kalkwaſſer angewendet wird. Anders iſt es aber bei der unmittelbaren Behandlung des Zuckerrohrſaftes, wo er in Pulver und in unbeſtimmter Menge zugeſetzt wird. Hier wirkt der beim Rohzucker zurückbleibende Kalk zerlegend auf den Zucker ein, ſo daß er mit der Zeit verdirbt und eine ſchmeilartige Beſchaffenheit annimmt.

Eine neue Reinigungsmethode des rohen Zuckers hat Ure (ſ. pharm. C. B. 1833. S. 399) bekannt gemacht, die darin beſteht, daß er den Zucker mit ſchwach geſäuertem Alkohol behandelt, um auf dieſe Weiſe den darin enthaltenen Kalk und andere den Zucker verunreinigende Stoffe aufzulöſen. Er verſetzt zu dieſem Behuf Alkohol mit Schwefelſäure, Salpeterſäure oder Salzſäure und tröpfelt denſelben, nachdem der Zucker in dem Kühlapparate gekörnt worden, auf letztern und zwar ſo, daß auf 200—300 Pf. Zucker beiläufig 1 Gallone Alkohol kommt. Der Alkohol, durch den Zucker durchſickernd und die Beimengungen deſſelben aufnehmend, wird geſammelt, mit Waſſer gemengt, und nachdem man ihn mit Kalk neutraliſirt hat, zur Branntweindeſtillation verwendet. Nach dieſer Operation wird der Zucker bei 120° bis 160° F. getrocknet, wo dann die Kryſtalle ſo hart werden, daß ſie aus der Luft beinahe gar keine Feuchtigkeit anziehen, und dann der Zucker eben ſo gut in Säcke, als in Fäſſer gepackt werden kann.

Der Kandiszucker oder Zuckerkant wird auf die Weiſe bereitet, daß man den klaren, mehr oder minder gefärbten, nicht zu weit eingeengten Zuckerſaft in kupferne, an den Seiten durchlöcherte Kryſtalliſirgefäße, durch welche Fäden gezogen ſind, und welche man von außen mit Papier beklebt hat, ausgießt und zum Kryſtalliſiren einer Temperatur von etwa + 40 R. ausſetzt. Die Zuckerkryſtalle ſetzen ſich an die Fäden an, die dann nach der mindern oder größern Läuterung des Zuckerſaftes, aus welchem ſie anſchoſſen, weiß, weißgelb oder braun ſind.

Der Zucker kryſtalliſirt beim langſamen Verdampfen einer geſättigten Auflöſung in farbloſen, geſchoben und unregelmäßig ſechsſeitigen Prismen mit zweiflächiger Zuſpitzung u. ſ. w.; als Hutzucker ſtellt er ein Aggregat von kleinen Kryſtallen dar, von 1,6 ſpec. Gewicht. Seine Farbe iſt weiß,

Digitized by Google

sein Geschmack ausgezeichnet süß; er besitzt keinen Geruch. Im krystallisirten Zustande ist er etwas durchsichtig. Oft hat er einen hohen Grad von Härte, ist aber dabei so spröde, daß er sich leicht in ein sehr feines Pulver bringen läßt. Er phosphorescirt, wenn man ihn im Dunkeln zerschlägt oder 2 Stücke an einander reibt; am schönsten zeigt sich die Phosphorescenz mit dem Kandiszucker. Placidus Heinrich (Phosphorescenz d. Körper IV. Abth. 490) wählte zu den Versuchen 1¼ Zoll dicke Stangen des reinsten weißen Kandis, welche mit den ausgezeichnetsten Krystallen begränzt waren; so oft er eine solche Stange entzweibrach, erhielt er ein ergiebiges augenblickliches Licht. Dieses Licht war mehr einem leuchtenden Dampf, als einem Blitz ähnlich, gerade, als wenn eine, nur dem Auge bemerkbare, schwache Explosion entstände, oder durch den Bruch ein verbrennliches Gas schnell aufloderte. An der trocknen Luft erfährt der Zucker keine Veränderung, aus der feuchten Luft saugt er dagegen etwas Feuchtigkeit ein. Bei gewöhnlicher Temperatur löst er sich in der Hälfte seines Gewichts Wassers nach einiger Zeit auf, in kochendem Wasser aber in jeder Menge. Die concentrirte Auflösung ist ein dicker fadenziehender Syrup, woraus der Zucker beim Verdampfen in gelinder Wärme leicht herauskrystallisirt. Wird die Zuckerauflösung anhaltend gekocht, wobei die Temperatur immer zunimmt und über + 85° R. steigt, so erleidet er eine Veränderung, nimmt eine braune Farbe an und ist dann in nicht krystallisirenden Zucker verwandelt. Pelouze (J. de pharm. 1833 mai p. 256) fand reinen Rohrzucker, den er viele Stunden hindurch der vereinigten Wirkung des Wassers und der Wärme unterworfen hatte, gänzlich verändert und in eine eigne Substanz verwandelt. Wird aber der Zucker 2 bis 3 Tage lang anhaltend mit Wasser gekocht, so geht er in Traubenzucker über. Eine mit destillirtem Wasser bereitete Zuckerlösung verändert sich, wenn der Zucker rein ist, im Schatten stehend und vor dem Hineinfallen fremder Stoffe geschützt, nicht, im Sonnenlichte erzeugt sich bisweilen Schimmel darauf. Die verdünnte Zuckerlösung verdirbt dagegen sehr schnell, namentlich bei Luftzutritt, wird sauer und schimmelt; sie geht aber mit gewissen (stickstoffhaltigen) organischen Stoffen in die geistige Gährung (s. 1. B. S. 292). Die wässerige Zuckerlösung dreht die Polarisationsebene nach rechts. Wässeriger Alkohol löst den Zucker leicht auf; Alkohol von 0,80 löst beim Siedpunkt ¼; von kochendem absolutem Alkohol sind aber 50 Theile zur Auflösung von 1 Th. Zucker erforderlich. Beim Erkalten der beiden letztern Auflösungen scheidet sich der Zucker fast ganz wieder aus. In Äther ist er unlöslich; die Öle macht er aber mit dem Wasser mischbar. Bei gelinder Erhitzung auch im luftleeren Raum verliert er höchstens 0,001 Wasser; schmilzt bei erhöhter Temperatur, und erstarrt nachher zu einer klaren, farblosen, durchsichtigen Masse, wird aber bei geringer Erhitzung über seinen Schmelzpunkt unter Gasentwicklung gelb oder braun, und läßt beim Erkalten einen braunen, harten, an der Luft feucht werdenden Rückstand, von säuerlich bitterm Geschmack, den man gebrannten Zucker, Caromel nennt. Löst man denselben in 4 Theilen Wasser oder verdünntem Alkohol auf, so

Digitized by Google

erhält man die Zuckertinktur (Tinctura Sacchari), die zum Färben anderer Flüssigkeiten dient. Bei verstärkter Hitze bläht sich der Zucker auf, einen gewürzhaft stechenden Geruch verbreitend, nimmt eine schwarze Farbe an und entwickelt ein sehr entzündliches Gasgemenge, fängt deshalb auch viel eher (bei 142° R.) als die fetten Öle Feuer, und verbrennt mit weißer Flamme unter Zurücklassung einer glänzenden lockern Kohle. Hat diese Verkohlung an einem Theil einer größern Zuckermasse einmal angefangen, so verbreitet sie sich, selbst wenn man die Pfanne gleich vom Feuer nimmt, unaufhaltsam durch die ganze Masse. Bei der trocknen Destillation liefert er eine wässerige, mit brenzlichem Öl gemischte, kein Ammoniak haltende, Essigsäure, nebst einem Gasgemenge aus 3 Theilen Kohlenwasserstoffgas, Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas und 1 Theil Kohlensäure bestehend. Mit dem Salpeter verpufft der Zucker in der Glühhitze sehr stark, mit dem chlorsauren Kali schon wenn das Gemenge stark geschlagen, oder dasselbe mit etwas Vitriolöl in Berührung gebracht wird. Mit kaltem Vitriolöl bräunt sich der Zucker; entfernt man aus dieser Mischung die Schwefelsäure durch Kreide, filtrirt und dampft ab, so bleibt ein dunkelbrauner süßbitterlicher Rückstand, welcher beim Verbrennen schweflige Säure entwickelt. Verdünnte Säuren verwandeln den Zucker bei höherer Temperatur nach Malaguti (Ann. de Ch. et de Ph. LIX. 407) in Traubenzucker, und diesen hierauf weiter in einen im Wasser unauflöslichen, der Humussäure ähnlichen Körper und in Wasser, wobei die Säuren keine Veränderung erleiden. Im Allgemeinen erfolgt diese Veränderung um so kräftiger, je mehr Säure in der Flüssigkeit vorhanden ist. Hat dabei die Luft Zutritt, so wird daraus Sauerstoff absorbirt und zugleich Ameisensäure gebildet. Bouchardat (Journ. d. Pharm. XXI. 627) fand bei Wiederholung der Versuche Malaguti's, die er bestätigte, daß die erste Wirkung von Säuren auf den Zucker darin bestehe, daß er des Vermögens, zu krystallisiren, beraubt wird. ½ bis $\frac{1}{10}$ Proc. Vitriolöl, oder besonders Salpetersäure, womit der in seinem 3fachen Gewicht Wassers aufgelöste Zucker erhitzt wird, bis die Flüssigkeit sich zu färben anfängt, verändert den Zucker so, daß er nicht mehr krystallisirt, wiewohl er übrigens noch farblos ist und süß schmeckt. Durch Kochen mit Salpetersäure erleidet der Zucker eine Umwandlung in Äpfelsäure und Sauerkleesäure (s. 1. B. S. 177); auch bildet sich dabei nach Donovan blausaures Gas und anfangs auch, besonders wenn nur eine gleiche Menge Salpetersäure einwirkt, eine bittere braune Materie. Gepulverter Zucker verschluckt langsam das Chlorgas und wird unter Bildung von Kohlensäure zu einer braunen, starkriechenden, an der Luft zu einer Salzsäure haltenden Flüssigkeit zerfließenden Materie. Das Verhalten der Arsenikſäure zu Zuckerauflösung ist oben beim Arsenik (1. B. S. 412) erwähnt worden. Zuckerpulver absorbirt langsam das salzsaure Gas, sich in eine braune starkriechende Verbindung von Salzsäure mit verändertem Zucker verwandelnd, aus der Vitriolöl salzsaures Gas entwickelt. Das Ammoniakgas wird gleichfalls von gepulvertem Zucker verschluckt, womit es eine zähe, biegsame, mit dem Messer zu schneidende, oberflächlich krystallinisch glänzende, nach Ammo-

Digitized by Google

niak riechende Masse darstellt. Mit den feuerbeständigen Alkalien geht der Zucker eine Verbindung ein. Löst man Zucker in wässerigem Kali auf, so wird der süße Geschmack des Zuckers zerstört. Neutralisirt man diese Verbindung durch Schwefelsäure und scheidet dann das schwefelsaure Salz durch Alkohol ab, so erscheint der süße Geschmack wieder vollständig. Schüttelt man Alkohol mit einer zur Saftdicke verdunsteten Mischung aus Zucker und Kali, so verbindet er sich nicht damit, sondern schwimmt oben auf. Die Einwirkung der Alkalien auf den Zucker ist übrigens nach den verschiedenen Umständen auch verschieden. Bei einer gewissen Temperatur gibt der Zucker mit Kali erhitzt Ulmin, bei einer andern Temperatur Kleesäure. Auch die Kalkerde verbindet sich mit dem Zucker; schon Lowitz bemerkte, daß der Kalk sich im Zuckerwasser in weit größerer Menge als in reinem Wasser auflöst. Werden gebrannter Kalk und Zucker zu gleichen Theilen mit Wasser gekocht, so bekommt man eine Auflösung, in welcher der Zucker nicht zu schmecken ist. Nach Uré, in der letzten Ausgabe seines chemischen Wörterbuchs, soll die Zuckerauflösung bei 50° die Hälfte ihres Gewichts Kalk aufnehmen. Honton (Erdm. Journ. d. Chem. 11. S. 110) fand jedoch, daß diese Angabe der Auflöslichkeit des Kalks zu groß sey, und daß bei der angegebenen Temperatur bereitete Auflösungen, abgedampft und dann bei 80° R. getrocknet, einen Rückstand mit 22½ bis 23½ p. C. Kalk geben. Den Zuckerkalk erhält man nach dessen Angabe rein, wenn man Alkohol zur filtrirten Auflösung setzt und den entstehenden käsigen Niederschlag bei + 80° R. trocknet. Die Zuckerkalkauflösung hat eine weiße Weinfarbe und den Geruch nach frisch gelöschtem Kalk; bleibt sie in einem offenen Gefäße der Luft ausgesetzt, so wird durch die in der Luft befindliche Kohlensäure nach und nach der Kalk daraus im kohlensauren Zustande gefällt und dann findet sich der Zuckergeschmack wieder ein. Auch durch Schwefelsäure, Weinsteinsäure, Sauerkleesäure erfolgt die Abscheidung der Kalkerde. — Da das Zuckerwasser eine große Menge Kalk auflöst, so kann man von dieser Auflösung in den Fällen Gebrauch machen, um sich ein kaustisches Alkali zu bereiten, wo der Zucker keinen Eintrag in den Resultaten thun kann. Fremy (Ann. de Ch. et de Ph. Mai 1835. S. 5) zersetzte Zucker mit Hülfe gebrannten Kalks durch Destillation und fand, daß die Zersetzungsprodukte sich in ihrer chemischen Zusammensetzung nur durch fehlende Wasser- oder Kohlensäure-Atome von ihm unterscheiden. Diese waren nämlich Essiggeist (Acétone) = 3 Kohlenstoff, 6 Wasserstoff und 1 Sauerstoff und ein ähnlicher Körper, der sich nur durch ½ At. Wasser, das er weniger enthält, unterscheidet und von ihm Méta-acétone genannt wurde. Außer diesen beiden Produkten erzeugt sich bei dieser Zersetzung auch kohlensaures Gas und Wasser. Die Strontianerde wird von kochender Zuckerlösung in bedeutender Menge aufgenommen; während des Erkaltens der Auflösung schießen Krystalle an, die an der Luft Kohlensäure anziehen und verwittern. Eben so erfolgt auch eine Auflösung der Bittererde in Zuckerwasser, die farblos ist, im Geruch und Geschmack nichts Abweichendes von reinem Zucker zeigt, ja selbst an Süßigkeit noch gewonnen zu haben scheint und für den Gaumen

Digitized by Google

lieblicher und angenehmer geworden ist. Von der Alaunerde im frisch gefällten Zustande wird durch die Zuckerauflösung nur sehr wenig aufgelöst. Mit dem Bleioxyd gibt der Zucker 2 Verbindungen, von denen eine auflöslich, die andere unauflöslich ist. Die erstere erhält man durch Digestion des Bleioxyds mit einer Zuckerauflösung als eine gelbliche, alkalisch reagirende Flüssigkeit, die nach dem Abdampfen eine nicht krystallisirende, zähe, an der Luft wieder feucht werdende Masse gibt; die andere scheidet sich aus der durch Kochen der Zuckerauflösung mit Bleioxyd im Überschuß bereiteten und kochend heiß filtrirten Auflösung in einem verschlossenen Gefäße nach 24 Stunden in Form weißer voluminöser Flocken aus. Diese Verbindung, im luftleeren Raume getrocknet, brennt wie Zunder, wenn sie an einem Punkt angezündet wird, und hinterläßt Bleikugeln. Sie ist in Wasser unauflöslich, wird aber von Säuren und selbst auch von Bleieſſig aufgelöst, welcher mit dem Bleioxyd ein basisches Salz bildet und den Zucker in Freiheit setzt. Sie besteht aus 2 At. Bleioxyd und 1 At. Zucker. — Zuckerauflösung löst das kohlensaure Kupferoxyd reichlich auf; die grüne Lösung wird nicht durch kohlensaure Alkalien, aber durch Cyaneisenkalium und Schwefelammonium gefällt (s. auch Oxymel Aeruginis). Wird eine Auflösung von Zuckerkalk zu Kupferoxydhydrat gebracht, so erhält man eine glänzend blaue Auflösung, welche dem Kupferoxydammoniak ähnelt; wird diese unter 60° abgedampft, so hinterläßt sie eine luftbeständige krystallinische Substanz, die, bei 80° R. getrocknet, aus Kupferoxyd, Kalk und Zucker besteht. — Schüttelt man Zuckersyrup mit den Hydraten der Baryt- und Strontianerde und dann mit Kupfer-, Blei- oder Eisenoxyd, so erhält man Auflösungen, welche den kalkhaltigen Saccharaten gleichen. Wenn die fixen Alkalien mit Zucker in den Verhältnissen ihrer Atome gemischt werden, so erhält man Auflösungen, welche die Hydrate der Metalloxyde auflösen. Diese Auflösungen erhalten sich aber noch bei 80° R. Ein Zusatz von freiem Zucker bewirkt aber die Fällung von Oxydul aus der Kupferlösung, wenn sie erhitzt wird. Zuckersyrup reduzirt auch viele Metalloxyde und ihre Salze, wie z. B. die Silber- und Goldoxyde nebst ihren Salzen; Sublimat wird dadurch bei gewöhnlicher Temperatur in Calomel, salpetersaures Queckſilberoxydul in Queckſilber verwandelt. Nach Cruikshank scheinen die Schwefelalkalimetalle und Phosphoralkalimetalle die Eigenschaft zu besitzen, den Zucker zu zerlegen und ihn in Gummi zu verwandeln. Der Rohrzucker, für sich krystallisirt, ist zusammengesetzt aus 12 At. Kohlenstoff, 22 At. Wasserstoff, 11 At. Sauerstoff. Die Auflösung des Zuckers darf durch Sauerkleesäure keinen Kalkgehalt zeigen und durch Schwefelwasserstoff und Blutlaugensalz keine Metallbeimischungen erkennen lassen. Die Melasse, wie sie im Handel vorkommt, enthält noch unveränderten Zucker, dann unkrystallisirbaren Zucker und andere Beimengungen mehr.

Den Ahornzucker erhält man, indem man die Ahornbäume zu Ende Januars bis in das Holz anbohrt, den ausfließenden Saft mittelst Röhren in Gefäße leitet und längstens nach 24 Stunden so weit einkocht, daß er

Digitized by Google

nach dem Eingießen in Formen beim Erkalten zu einer braungelben kryſtalliniſchen Maſſe erſtarrt. Er wird ſelten raffinirt.

Den Runkelrübenzucker entdeckte Marggraf; die Verfahrungsarten, welche zu ſeiner Gewinnung befolgt werden, haben manche Modification erlitten. Man ſammelt die Runkelrüben zu Ende Octobers, und preßt ſie nach vorheriger Reinigung und Verkleinerung aus. Der ausgepreßte Saft wird dann entweder ſogleich mit Kalkmilch oder zuerſt mit etwas Schwefelſäure (zur Fällung der Gallertſäure, Eiweiß ꝛc.) und dann mit Kalk verſetzt, ſchnell verſotten, mit Thierkohle gereinigt, mittelſt zweckmäßiger Filtrir-Vorrichtungen möglichſt ſchnell filtrirt und weiter wie der Zuckerrohrſaft behandelt. Die Operationen müſſen ſo ſchnell als möglich ausgeführt werden, weil der kryſtalliniſche Zucker des Runkelrübenſaftes ſehr leicht in Mannazucker und eine ſchleimige Subſtanz ſich umwandelt. Im Kleinen zieht man Zucker aus zuckerreichen Pflanzentheilen mit Alkohol aus und kryſtalliſirt den alkoholigen Auszug durch freiwilliges Verdunſten. Neumann (Schweigger Journal ꝛc. 4. B. 1812. S. 259) fand es ſehr zweckmäßig, den Runkelrübenſaft nach Achards Angabe, durch Zuſatz von Schwefelſäure gegen unzweckmäßige Entmiſchung zu ſchützen, wodurch der Saft bei einer mäßigen Temperatur 12 bis 20 Stunden, bei einer gewöhnlichen Winterkälte aber 30 bis 40 Stunden vor Entmiſchung geſchützt bleibt. Dieſer Zuſatz hat auch den Nutzen, eine Gerinnung des Eiweißes in dem Grade zu veranlaſſen, daß ſeine Abſcheidung ſehr leicht und hinreichend bewerkſtelligt werden kann, ohne daß der Zuckergehalt vermindert wird. Da indeſſen die Säuren ſowohl den Rohr- als Runkelrübenzucker in unkryſtalliſirbaren Zucker und zuletzt in Krümelzucker verwandeln, ſo hat man darauf zu ſehen, der Säure keine lange Einwirkung zu geſtatten, ſondern den Saft bald zu ſättigen, auch die Rüben nur ſo kurze Zeit, als es ſich nur immer thun läßt, aufzubewahren, denn ſobald die Lebenskraft in den Wurzeln aufhört, fangen die chemiſchen Kräfte an, ihren Einfluß auszuüben, und ihre erſte Wirkung iſt die Veränderung des Zuckers, welche Umwandlung ſchnell überhand nimmt, vorzüglich wenn die Rüben Salpeter enthalten. In dieſem Fall wird durch die freie Säure der Rüben etwas Salpeterſäure frei gemacht, welche ſehr zerſtörend auf den Zucker wirkt. Eine regelmäßige Kryſtalliſation iſt bei Bearbeitung des Runkelrübenſaftes der ſchnellen Kryſtalliſation, der ſogenannten Körnung, vorzuziehen. Übrigens iſt bei der weitern Bearbeitung des Runkelrübenſaftes ein gewiſſer Kalküberſchuß nothwendig, um die ſich im Saft erzeugende Säure zu entfernen.

Über die fabrikmäßige Bereitung des Runkelrübenzuckers hat Blei (ſ. d. Abhandl. über Zuckerbereitung aus Runkelrüben Halle 1836) und für die Darſtellung deſſelben im Kleinen hat Böttcher (ſ. d. Verfahren den Zucker aus Runkelrüben zu verfertigen, Altenburg 1836) die zweckmäßigſte Anleitung in den genannten Schriften gegeben.

2.) Krümelzucker. Dieſe Zuckergattung hat eine ſehr verſchiedene Abkunft. Sie findet ſich theils gebildet in verſchiedenen Früchten, in den

Digitized by Google

Trauben, Pflaumen, Feigen ꝛc. auch im Honig und dem Harn diabetischer Kranken; kann auch künstlich erzeugt werden durch Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Rohrzucker, Stärke, Gummi, Milchzucker, Sägespäne ꝛc., so wie durch Einwirkung des Klebers, der Diastase (s. 1. B. S. 355) auf Stärkmehl. Der aus verschiedenen Stoffen erhaltene Krümelzucker ist jedoch in seinen Eigenschaften nicht völlig übereinstimmend, so daß mehre Arten desselben zu unterscheiden sind.

Traubenzucker. Man versetzt nach Proust (Gehl. Journ. II. S. 77) den zum Sieden gebrachten Traubenmost, nachdem er abgeschäumt worden, so lange mit ausgelaugter Asche oder Kreide, bis alle Säure abgestumpft und eine reine Süße an die Stelle getreten ist, siedet ihn hierauf bis ohngefähr zur Hälfte rasch ein und läßt ihn dann erkalten, damit er sich von den, aus dem Weinstein und der Zitronensäure entstandenen schwer löslichen Salzen, dem im Saft enthalten gewesenen Gyps und der überschüssig zugesetzten Asche kläre. Er wird nun noch mit Eiweiß oder Ochsenblut gereinigt und dann vollends zur Consistenz eines, nach dem beabsichtigten Gebrauch mehr oder weniger dicken, Syrups eingekocht. Der erhaltene Traubensyrup ist, wenn gleich aus weißen Trauben bereitet, gefärbt, von süßem angenehmen Geschmack; nimmt man aber davon einen ganzen Löffel auf einmal, so läßt er im Schlunde jenen leichten Eindruck von Schärfe zurück, welcher an dem gelben Honig bekannt ist. Er gerinnt nach einiger Zeit zu einer gelben körnigen Masse, die so consistent ist, daß man die Gefäße umstürzen kann, ohne daß sie herausläuft. Die Trauben-Moscovade besteht in 100 Pfund aus 75 krümlichem oder Traubenzucker, 24 Schleimzucker, 5 Unzen Gummi, 4 Unzen äpfelsaurem Kalk, nebst wenig färbendem Extractivstoff. Wenn man den geklärten Traubensaft zu einem nicht zu dicken Syrup abdampft, so schießt daraus der Krümmelzucker in 1 bis 3 Wochen an, der durch 3maliges Auflösen in Wasser und Krystallisiren gereinigt wird. Sein Korn ist aber immer pulvrig und aus dem Alkohol scheidet er sich nur in warzigen körnigen Krystallisationen ohne bestimmte Form.

Honig und Honigzucker. Der Honig ist eine Zusammensetzung aus 2 Arten von Zucker: dem nicht krystallisirbaren oder Schleimzucker und dem daraus in körnig-krystallinischer Gestalt darstellbaren Krümmelzucker. Außer diesen beiden Zuckerarten enthält der Honig noch eine freie Säure, etwas Schleim, Wachs, Riechstoff. Er wird von den Bienen aus den Pflanzen, vorzüglich den Nektarien der Blumen eingesammelt, in ihren Körpern wie es scheint einigermassen verarbeitet und in ihren Zellen abgesetzt. Man unterscheidet weißen Honig oder Jungfernhonig, d. i. derjenige Honig, welcher aus den Waben bei gelinder Wärme von selbst abfließt, weißlich oder blaßgelblich, körnig, von angenehmem, süßem, etwas schärflichem Geschmack und eigenthümlichem, aromatischem Geruch ist, und gemeinen Honig, d. i. der durch Wärme und Auspressen aus den Wachszellen der Bienen gewonnene Honig, von mehr gelblicher oder braungelblicher Farbe, dickflüssiger nicht körniger Consistenz und weniger angenehmem Geruch und Geschmack. Der Geruch des

Digitized by Google

Honigs ist zum Theil zufällig und hängt mit von den Blumen ab, aus welchen die Bienen den Honig einsammeln. So soll z. B. der Narbonnische Honig einen angenehmen Rosmaringeruch haben, weil dieser Honig von den Bienen zum Theil von der Rosmarinstaude eingesammelt werde. Der Lippitzhonig kommt aus den Gegenden von Lithauen, wo sich viele Lindenblüthen befinden, deren Geruch er angenommen hat. Auf gleiche Weise kann aber auch der Honig einen unangenehmen widrigen Geruch, ja bisweilen schädliche Eigenschaften annehmen. Sehr guten Honig geben die aromatischen Pflanzen aus der Familie der Labiaceen. Auf Sardinien findet sich auch bitterer Honig. Klaproth (chemisches Wörterbuch 2. B. S. 659) erhielt eine Probe davon, welche an Ort und Stelle eingesammelt worden war.

Durch Behandlung mit Kohlenpulver läßt sich dem Honig der Nebengeschmack und Geruch benehmen, auch die Farbe vollkommen entziehen, allein selbst bei dem gelindesten Abdampfen nimmt er seine braune Farbe wieder an. Bleibt guter consistenter Honig einige Zeit stehen, so scheidet er sich in zwei Theile, einen körnigen, krystallinischen, undurchsichtigen, der sich in den Gefäßen am Boden sammelt (größtentheils Krümmelzucker) und einen darüberstehenden, durchsichtigen, flüssigen (hauptsächlich Schleimzucker). Der Honig scheint mit der Zeit einer freiwilligen Veränderung zu unterliegen. Honig, welcher 3 Jahre lang in einem Magazin gestanden hatte, war in anfangende Gährung übergegangen und hatte sich in einen dicken, festen, sauren, Kohlensäure haltenden Antheil und in einen unter diesem stehenden weichen, ebenfalls sauren Antheil geschieden. Guter reiner Honig löst sich in Wasser vollkommen und klar auf. Die Auflösung zeigt Spuren freier Säure und bringt mit Galläpfeltinktur einen Niederschlag hervor. Von Alkohol wird er gleichfalls aufgelöst. Der durch Kohlenpulver entfärbte Honig gibt, mit Ätzkalk eingekocht, eine klare, durchsichtige, gelbe, dem arabischen Gummi ähnliche, bitterschmeckende Masse, die an der Luft beständig und vollkommen trocken bleibt. Der Honig verhält sich übrigens gegen Metallsalze dem Zucker ähnlich, doch scheint er eine noch stärker desoxydirende Wirkung zu besitzen.

Der Krümmelzucker des Honigs wird erhalten, wenn man dem Honig durch starken kalten Alkohol den leichter darin löslichen Schleimzucker entzieht, den größtentheils ungelöst bleibenden krümmlichen Zucker auspreßt, ihn in Wasser auflöst, die Auflösung vom beigemengten Wachs abfiltrirt und durch Abdampfen und Erkalten zum Krystallisiren bringt. Der Honigzucker gleicht sehr den Körnern des Blumenkohls, ist vollkommen weiß, hat einen süßen angenehmen Geschmack, dem nichts mehr vom Honiggeschmack anhängt, zeigt aber dagegen auf der Zunge etwas Mehliges.

Stärkmehlzucker. Die Bildung dieses Zuckers aus Stärkmehl ist bereits im 1. B. S. 333 und 335 erwähnt worden. Sie kann geschehen mittelst Schwefelsäure, oder mittelst des Diastas, oder des Klebers, oder durch freiwillige Zersetzung des Stärkmehlkleisters. Mit Hülfe der Schwefelsäure verfährt man folgendermassen: Man bringt eine Mischung von 2 bis 3 Theilen Schwefelsäure und 200 bis 400 Theilen Wasser ins Kochen, und setzt

Digitized by Google

nach und nach in kleinen Antheilen 100 Theile Stärkmehl zu. Das Eintragen muß nach und nach geschehen, damit die Flüssigkeit siedend bleibt, und in kleinen Theilen, damit das eingetragene wenige Stärkmehl, welches der Wirkung der ganzen Masse Schwefelsäure ausgesetzt ist, sogleich dünnflüssig und in Zucker umgeändert wird, ohne daß es eine kleisterartige oder klumpige Beschaffenheit annimmt. Ist alles Stärkmehl eingetragen, so genügt es, noch 5 bis 8 Minuten zu kochen und dann die Masse gut bedeckt 6—8 Stunden ruhig zu lassen; der Flüssigkeit wird dann so lange Kreide- oder Marmorpulver zugesetzt, bis kein Aufbrausen mehr entsteht, das Ganze auf ein wollenes Seihtuch gegeben und das Durchgeseihte 24 Stunden der Ruhe überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit gießt man die Flüssigkeit von dem Bodensatz (Gyps) hell ab, und verdampft sie bis zur Syrupsconsistenz. Hat der erhaltene Syrup die gehörige Dicke, so verwandelt er sich durch Stehen an einem warmen Ort ganz in eine starre körnige Masse; ist dagegen der Syrup mehr dünn, so setzen sich daraus nur körnige Klumpen ab. Man preßt den angeschossenen Zucker in leinenen Säcken aus und reinigt ihn durch Umkrystallisiren. Der Geschmack des Stärkzuckers ist sehr bestimmt und rein süß, doch legt er sich etwas mehlig an den Gaumen und schmeckt gerade, als wenn man dem zerriebenen Rohrzucker etwas Stärkmehl zugesetzt hätte. Er besitzt eine gelbe Farbe, wird aber durch wiederholte Reinigung weiß. Der aus Kartoffelstärke bereitete Zucker fällt weißer aus, auch schmeckt er etwas süßer als der Zucker aus Weitzenstärke, obwohl der mehlige Geschmack bei demselben noch deutlicher hervortritt. Die Entstehung des Stärkmehlzuckers mittelst Schwefelsäure ist von keiner Zersetzung der Säure oder einer Gasentbindung begleitet; sie erfolgt einfach durch Aufnahme einer gewissen Menge Wasser oder vielmehr von Wasserstoff und Sauerstoff in die organische Verbindung. Brunner (Pogg. Annal. XXXIV. 326) fand nach einer Mittelzahl von 4 Versuchen, daß 100 Theile Stärke 107,01 Zucker geben.

Guerin-Varry (Ann. d. Ch. et de Ph. LX. 32) der Untersuchungen über die Wirkung des Diastas auf Stärke angestellt hat, fand, daß die Zuckerbildung am besten erfolgt, wenn 100 Theile Stärke mit 5000 Theilen Wasser und 2 Theilen Diastas eine Stunde lang in einer Temperatur zwischen + 60 und + 65 erhalten werden. Es bilden sich dabei 87 bis 90 Theile Zucker. Vollkommen läßt sich die Stärke auf diese Weise nicht in Zucker verwandeln, weil der schon entstandene Zucker die gänzliche Verwandlung des Gummis in Zucker verhindert. Scheidet man aber den Zucker ab, so kann das übrig gebliebene Gummi durch reines Diastas in Zucker umgewandelt werden. Für die Zuckerbildung ist es zweckmäßig, die Stärke so schnell als möglich in Zucker zu verwandeln, und nachdem die Lösung die Temperatur + 63° erhalten hat, derselben die Lösung des Diastas, welche zu einem gleichen Grad erhitzt seyn muß, hinzuzumischen. Bei niedrigern Temperaturen wird aus dem Kleister nur Gummi gebildet, nebst nur wenigem Zucker; unter 0 blos Gummi. Bei dieser Art Zuckerbildung wird weder ein

Digitized by Google

Gas entwickelt, noch etwas absorbirt. Der mit Diastas dargestellte Zucker stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem mittelst Schwefelsäure aus Stärke dargestellten Zucker überein.

Der Kleber veranlaßt die Zuckerbildung aus Stärkmehl, wenn 1 Theil desselben im getrockneten und gepulverten Zustande zu 2 Theilen Stärkmehl, das zuerst mit 4 Theilen kaltem Wasser angerührt und dann mit 20 Th. kochendem Wasser verdünnt worden, gesetzt und die Mischung bei 50° 8 Stunden lang digerirt wird. Aus der zur Syrupsdicke eingeengten Flüssigkeit zieht Alkohol mit Zurücklassung von etwas Stärkmehl den Zucker aus, der beim Abdampfen anschießt. — Durch freiwillige Zersetzung des Stärkmehlkleisters wird Zucker erhalten, wenn man den aus 1 Th. Stärkmehl und 20 Th. Wasser bereiteten Kleister 2 Jahre lang in einem flachen Gefäße der Luft aussetzt, dann die Masse mit kaltem Wasser auszieht, die filtrirte Auflösung abdampft, den Rückstand in Wasser auflöst, aus der Lösung mittelst Alkohol das Gummi ausfällt, filtrirt und wieder abdampft.

Der Krümmelzucker aus Leinwand wird gebildet, wenn man zu 6 Theilen zerschnittener Lappen aus reiner gebleichter Leinwand, Papier u. s. w. oder Sägspänen allmählig tropfenweise und in Zwischenräumen zur Vermeidung jeder Erhitzung 8½ Th. Vitriolöl zusetzt, das Gemeng durch 24 Stunden unter öfterm Umrühren stehen läßt, die zähe klebrige Masse mit 16—20 Theilen Wasser verdünnt, dann 8—12 Stunden lang kocht u. s. w., wie die Stärke behandelt, den erhaltenen braunen Zuckersaft aber mit Kohle reinigt, oder indem man Papier, Leinwand u. dgl. im Papinischen Topfe mit sehr verdünnter Schwefelsäure anhaltend erhitzt. — Krümmelzucker aus Wachholderbeeren stellt man aus den Wachholderbeeren dar, der zwar eine körnig krystallinische Gestalt annimmt, aber stets schmierig bleibt und sich auch nicht ganz weiß machen läßt. Er besitzt neben dem süßen Geschmack noch einen gewürzhaften scharfen und geht mit Hefen versetzt, schnell in Gährung über. — Der Krümmelzucker aus dem Harn der Harnruhrkranken läßt sich aus diesem Harn abscheiden, wenn man denselben zur Syrupsdicke abdampft und zum Krystallisiren ruhig stehen läßt. — Krümmelzucker aus Milchzucker wird gewonnen, wenn man 1 Th. desselben mit 4 Th. Wasser und $\frac{1}{20}$ Vitriolöl 3 Stunden lang unter beständiger Ersetzung des Wassers kocht, die Flüssigkeit durch Kreide neutralisirt, filtrirt und abdampft. Aus dem gelblichen Syrup krystallisirt der Zucker nach einigen Tagen. — Aus verschiedenen Schwämmen und Pilzen läßt sich durch Ausziehung des aus ihnen bereiteten wässerigen Extracts mit Alkohol ein Krümmelzucker (Schwammzucker) darstellen, der eine große Neigung zu krystallisiren besitzt, nach Liebig und Pelouze aber, den frühern Versuchen Malaguti's entgegen, nicht gährungsfähig seyn, und mit dem weiter unten anzuführenden Mannit gleiche Zusammensetzung haben soll.

Der Krümmelzucker im Allgemeinen bildet weiße, sehr kleine, kugelförmig zusammengehäufte und als eine körnige Masse erscheinende Nadeln, schießt aber zuweilen auch in ansehnlichen vierseitigen Säulen an. Er ist in gehörig

Digitized by Google

gereinigten Zustande weiß, undurchsichtig und weniger süß als der Rohrzucker, denn 2¼ Theile ertheilen einer bestimmten Wassermenge erst eine Süßigkeit wie 1 Theil Rohrzucker; auch ist sein süßer Geschmack mit einem mehligen verbunden, der sich aber nicht mehr in seiner wässerigen Auflösung zeigt. Der Trauben- und Honigzucker ist jedoch weit süßer als Stärkzucker und die übrigen Arten. Der Krümmelzucker schmilzt etwa über 100°, verliert 8 PC. am Gewicht und erstarrt zu einer gelblich-durchsichtigen Masse, die Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, flüssig wird, dann aber wieder körnig krystallisirt. Der krystallisirte Krümmelzucker (mit Ausnahme des Wachholderzuckers) wird an der Luft nicht feucht, löst sich langsam in 1¼ kaltem Wasser und in allen Verhältnissen beim Siedpunkt auf. Die concentrirte Auflösung (Syrup) hat nicht die Consistenz des Rohrzuckersafts und ist auch nicht fadenziehend. Der Schwammzucker ist in Wasser weniger löslich als die andern Krümmelzuckerarten. In Alkohol ist der Krümmelzucker weit schwerer auflöslich als der Rohrzucker; aus der gesättigten heißen Auflösung krystallisirt er unregelmäßig beim Erkalten; er hat eine große Neigung, Alkohol chemisch gebunden zurückzuhalten; denn selbst der aus seiner Lösung in Alkohol auskrystallisirte und hierauf im luftleeren Raume getrocknete Zucker hält, selbst nach der Auflösung in Wasser und Verdunsten der Lösung im luftleeren Raume zur Krystallisation, noch Alkohol zurück, welcher erst durch wiederholte Auflösung und Krystallisirung daraus abgeschieden wird. Mit Bleioxyd verbindet er sich nur schwierig und unter Verlust von 11,14 PC. Wasser zu einem unlöslichen Gemisch; das Eisenchlorid schützt er vor seiner Fällung durch Alkalien und andere Reagentien. Mit dem Kochsalz verbindet er sich zu einer krystallinischen Substanz, die man durch Auflösung des Kochsalzes in einer mäßig concentrirten Lösung des Stärkzuckers bis zur völligen Sättigung und durch freiwilliges Verdunsten erhält. Anfangs setzt sich blos Kochsalz daraus ab; hierauf schießen daraus andere Krystalle an, die sich durch eine andere Form und größere Härte von den Kochsalzkrystallen unterscheiden. Sie sind in Wasser leicht löslich, aber sehr schwer löslich in 96procentigem Alkohol. Beim Erhitzen bläht sich der Krümmelzucker mit dem Geruch nach gebranntem Zucker auf, bräunt sich und verkohlt sich zuletzt. Mit Salpetersäure erhitzt, liefert er, wie der Rohrzucker, Äpfelsäure und Sauerkleesäure. Die verdünnten Säuren verändern ihn in den schon beim Rohrzucker erwähnten, der Humussäure ähnlichen Stoff, selbst ohne Beihülfe der Wärme, wiewohl dann längere Zeit dazu erfordert wird. Mit den Alkalien, gegen die er geringere Affinität zeigt, als der gemeine Zucker, bildet er bitter und schwach alkalisch schmeckende Verbindungen. Kalkerde, die von der Krümmelzuckerauflösung in bedeutender Menge aufgenommen wird, verändert ihn, auch ohne Beihülfe von Wärme, mit der Zeit in eine braune extractartige Masse, wovon auch ein geringer Zusatz dem Traubenzucker und Rohrzucker das Vermögen benimmt, zu krystallisiren. Berzelius (Jahresbericht 16. S. 219) vermuthet daher, daß diese nicht krystallisirenden Zuckerarten nichts anders seyn möchten, als solche Gemische. Es ist daher bei der Bereitung des Stärk-

Digitized by Google

zuckers mittelst Schwefelsäure die Sättigung der Säure nach geschehener Umbildung sehr sorgfältig vorzunehmen, und nie darf der Kalk vorwalten, der hier nur schädlich einwirken würde, welches bekanntlich bei der Rohrzuckerbereitung der Fall nicht ist, wo ein Überschuß von Kalk keine zerstörende Wirkung ausübt. Mit Rohrzucker kann der Stärkzucker nicht zusammen in Broden krystallisiren; löst man Rohrzucker in Stärkesyrup auf, die Auflösung der freiwilligen Verdunstung unterstellend, so dauert es lange, ehe sich Krystalle zeigen und dann krystallisirt nur ein Theil des Rohrzuckers; aller Stärkzucker und selbst ein großer Theil des Rohrzuckers bleibt unkrystallisirt zurück. Kocht man gleiche Theile Rohrzucker- und Stärkzucker-Syrup mit Thierkohle, so erhält man einen völlig klaren Syrup von unvermischtem, aber weniger süßem Geschmack als vorher. Nach längerer Zeit wird das Gemeng etwas krystallinisch und gesteht; es ist aber nicht der Rohrzucker, welcher krystallisirt, sondern der Stärkzucker, und das Unkrystallisirtbleibende beträgt nur wenig. Der Rohrzucker verwandelt sich hier größtentheils in Krümmelzucker. Der Krümmelzucker ist im wasserfreien Zustande zusammengesetzt aus 12 At. Kohlenst., 24 At. Wasserstoff und 12 At. Sauerstoff. Bei 80 R. getrocknet, enthält er noch 2 At. Wasser chemisch gebunden.

3.) Schleimzucker. Der unkrystallisirbare gährungsfähige Zucker, gewöhnlich Schleimzucker genannt, ist ein beständiger Begleiter des Rohrzuckers in dem Zuckerrohrsaft, Runkelrübensaft, und findet sich in allen den Gewächsen, aus welchen man bis jetzt festen Zucker abgeschieden hat, desgleichen im Honig, wird aber auch für sich allein in vielen Pflanzen angetroffen, wie z. B. in den Äpfeln, Quitten, Mispeln ꝛc., gewöhnlich mit Gummi verbunden und durch Extractivstoff gefärbt. Im unreinen Zustande stellt er den braunen oder holländischen Syrup dar. Er bildet sich aber auch großentheils beim anhaltenden gelinden Schmelzen oder anhaltenden Kochen der wässerigen Lösung des gemeinen und Krümmelzuckers mit Wasser und bei Einwirkung verdünnter Säuren auf dieselben, wobei jedoch das beim Rohrzucker über die Einwirkung der Säuren auf den Zucker Gesagte zu berücksichtigen ist. Der bei der Bereitung des krystallinischen Zuckers abfließende Syrup kann durch Thierkohle und Wasser gereinigt und durch vorsichtiges Abdampfen eingedickt werden. Er ist dann ein fast farbloser und wasserfreier Syrup von Honigconsistenz, der aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, leicht in Wasser löslich und unter allen Zuckerarten in Alkohol am löslichsten ist, noch süßer als der feste Rohrzucker schmeckt und durch langes Kochen mit ätzenden Alkalien aufschäumt und sich in einen braunschwarzen, bittern, äpfelsaures Salz enthaltenden Saft verwandelt. Er scheint nach Deyeux und Proust die einzige Zuckerart zu seyn, welche ohne Ferment in die geistige Gährung übergehen kann.

Der geistigen Gährung nicht fähiger Zucker.

a.) Der Milchzucker findet sich blos in dem Molkentheil der Milch der Säugthiere und setzt sich aus den bis zur Syrupsdicke abgedampften Molken beim langsamen Erkalten in weißen, durchscheinenden, 4seitigen

Säulen mit 4 Flächen zugespitzt an, kommt aber häufig nur in Krystallkuchen mit drusiger Oberfläche vor, die aus lose zusammengebackenen, leicht zerreiblichen Tafeln oder netzartig verbundenen Cylindern bestehen. Sein spec. Gewicht ist 1,543; er ist die härteste Zuckerart, knirscht zwischen den Zähnen, schmeckt nur schwach süß und fühlt sich auf der Zunge sandig an. Sehr gelinde geschmolzen, verliert er 12 Proc. Wasser und erstarrt zu einer undurchsichtigen Masse. Bei stärkerm Erhitzen läßt er unter Aufblähen eine teigige, dunkle, kohlenhaltige Masse zurück, die sehr stark Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Auf glühendes Eisen geworfen, brennt er mit einer weißen Flamme, aber nicht so schnell als der Rohrzucker. Bei der trocknen Destillation liefert er die nehmlichen Produkte wie der gemeine Zucker. In Wasser ist er ziemlich schwer löslich, von kaltem Wasser fordert er 7 Theile und von kochendem Wasser etwas weniger als 2 Theile zur Auflösung. Die gesättigte Auflösung, welche dick, syrupartig und süßschmeckend ist, kehrt die Lichtstrahlen der Polarisationsebene rechts und geht, mit Hefe versetzt, nicht in die geistige Gährung. Heß brachte Milch in einem hölzernen Gefäß ohne allen Zusatz in geistige Gährung und folgert daraus, daß der Milchzucker allerdings gährungsfähig sey. Allein Erdmann (d. Journ. 41,195) erinnert dagegen mit Recht, daß die Gährungsfähigkeit der Milch vielmehr einer andern, neben dem Milchzucker darin enthaltenen Zuckerart zugeschrieben werden müsse, da alle andern Erfahrungen gegen die Gährungsfähigkeit des Milchzuckers sprechen. Bleibt die verdünnte wässerige Auflösung des Milchzuckers ruhig stehen, so schlagen sich darin nach längerer Zeit viele Flocken nieder und es bildet sich ein grünes Häutchen; die Flüssigkeit ist dann bitter und zusammenziehend. In, selbst wässerigem, Alkohol ist der Milchzucker nur wenig, in Äther gar nicht löslich; letzterer entzieht ihm nur die etwa noch anhängenden butterartigen Theile. Salpetersäure verwandelt ihn in der Hitze in Sauerkleesäure und Schleimsäure (Milchzuckersäure) und durch Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure, Salzsäure, Zitronensäure und Essigsäure geht er in Krümmelzucker über und wird fähig, in die geistige Gährung gehen zu können. Zu den Basen verhält er sich dem gemeinen Zucker ähnlich; die Kalkerde und Alkalien veranlassen aber, daß er schon bei geringer Wärme gelb oder braun wird. Löst man 5 Th. Milchzucker und 5 Th. Kalihydrat in Wasser und setzt 1 Th. Kupferoxydhydrat hinzu, so wird dieses zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst; wird die Lösung erhitzt, so wird das Oxyd zuerst in Oxydul und dann zu Metall reduzirt. Werden ferner 3 Th. Queckſilberoxyd, 7 Th. Milchzucker, 9 Th. Kalihydrat und 10 Th. Wasser zusammen erhitzt, so erhält man eine graue, breiige Masse, welche ihre Consistenz dem reduzirten Queckſilber verdankt und mit welcher man Queckſilber ohne Hülfe von Zinn auf Glas befestigen kann, indem man blos die Masse dünn auf das Glas aufstreicht und erhitzt, um sie spiegelnd zu erhalten. Der Milchzucker besteht im wasserfreien Zustande aus 12 At. Kohlenstoff, 20 At. Wasserstoff und 10 At. Sauerstoff; im krystallisirten Zustande enthält er noch 2 At. Wasser (= 12 At. Kohlenst., 24 At. Wasserst. und 12 At. Sauerst.)

Digitized by Google

Er geht demnach durch Aufnahme von noch 2 At. Waſſer (= 4 At. Waſſerſt. und 2 At. Sauerſt.) in Krümmelzucker über.

Mannazucker, Mannaſtoff, Mannit. Dieſe Zuckerart macht den Hauptbeſtandtheil der Manna aus, eines aus Ornus europaea und andern Eſchenarten ausfließenden Saftes, findet ſich aber auch in den Zwiebeln, in den Blättern und Wurzeln der Selleri, dem gegohrnen Runkelrübenſaft, in der Rinde des Ölbaums, verſchiedener Pinusarten u. ſ. w., und bildet ſich aus Runkelrübenſaft und andern, gemeinen Zucker haltenden Säften beim langen Verweilen an der Luft. Winkler fand auf der Oberfläche einer mehrere Jahre alten Pappelſalbe zahlreiche Kryſtalle des reinſten Mannazuckers. Aus der Manna wird derſelbe dargeſtellt, wenn man dieſe mit kochendem Alkohol auszieht und die filtrirte Auflöſung erkalten läßt, wo der Mannazucker in Kryſtallen anſchießt. Er wird nach dem Auspreſſen durch Auflöſen in der geringſten Menge heißem Alkohol und Umkryſtalliſiren oder auch durch Behandeln mit Thierkohle gereinigt. Aus gegohrnem Zwiebelſaft ſchießt das Mannit bei hinlänglicher Concentration in kleinen Kryſtallgruppen an und aus der Wurzel der Selleri kann es mit größerem Vortheil als aus der Manna ſelbſt dargeſtellt werden. Man preßt die zerriebenen Wurzeln aus, klärt den erhaltenen Saft durch Aufkochen, wodurch das Pflanzeneiweiß coagulirt, und verdunſtet zur Syrupsconſiſtenz. Bleibt dieſer Syrup an einem kühlen Ort ſtehen, ſo geſteht er zu einer Maſſe von ſtrahligen Kryſtallen, welche durch Abpreſſen von der Mutterlauge und Umkryſtalliſiren gereinigt werden. Das reine Mannit kryſtalliſirt in kleinen, durchſichtigen, farbloſen, vierſeitigen Nadeln, ſchmeckt angenehm ſüß, zergeht auf der Zunge ſehr ſchnell, leuchtet im Dunkeln beim Reiben, läßt ſich zu einem Pulver zerreiben, das ſich ballt oder zuſammenhängt, und wird beim Erhitzen weich ohne zu ſchmelzen. Bei ſtärkerer Hitze bläht ſich das Mannit auf und verbrennt mit Flamme unter Verbreitung des Geruchs nach verbranntem Zucker. Mit Salpeterſäure liefert es Sauerkleeſäure und Äpfelſäure, nach Prouſt und Thenard auch Schleimſäure; mit feuchter Arſenikſäure färbt es ſich in einigen Tagen ziegelroth. Es iſt in 5 Theilen kaltem und in ſehr geringer Menge heißem Waſſer löslich; die wäſſerige Löſung iſt luftbeſtändig und zur geiſtigen Gährung unfähig. Zum Alkohol verhält es ſich wie der gemeine Zucker; eine geſättigte heiße Auflöſung geſteht beim Erkalten zu einem Kryſtallgewebe, aus welchem der Alkohol ausgepreßt werden kann. Das Mannit ſchützt die Eiſenoxydſalze vor ihrer Fällung durch verſchiedene Reagentien. Es beſteht, für ſich kryſtalliſirt, aus 12 At. Kohlenſtoff, 28 At. Waſſerſtoff und 12 At. Sauerſtoff. Mit Baſen ſcheint es ebenfalls Verbindungen einzugehen, wenigſtens löſt ſeine Auflöſung Bleioxyd zu einer alkaliſch reagirenden Flüſſigkeit auf. Der von Latour aus dem Extract der Granatwurzelrinde dargeſtellte eigenthümliche Stoff, von ihm Granadin genannt, verhält ſich, den Unterſuchungen Boutron-Chalard's und Guillemette's zufolge, mit dem Mannit ganz identiſch.

Digitized by Google

Der Queckenzucker wird aus dem Extract. gramin. durch kochenden Alkohol ausgezogen. Er krystallisirt in zarten büschelförmigen Nadeln beim Erkalten heraus und der mitaufgelöste Schleimzucker bleibt zurück. Seine Farbe ist weiß und sein Geschmack rein süß. In Alkohol ist er weit auflöslicher als der Rohrzucker; er hat die merkwürdige Eigenschaft, daß er beim Erkalten den Alkohol ebenso figirt, wie die Gallerte das Wasser, und daß eine kleine Menge desselben, nehmlich 1 Theil, 120 Th. starken Alkohol beim Erkalten in einen starren, der Morsellenconsistenz ähnlichen Zustand umwandeln kann. Die Auflösung desselben in Wasser wird von den Reagentien nicht verändert, doch bringen Queckſilber- und Bleisalze eine leichte Trübung darin hervor. — Das Glycerin, Ölsüß, ist bereits S. 114 abgehandelt worden, so wie der süße Bestandtheil der Süßholzwurzel, das Glycyrrhizin, bei Extr. liquirit. (1. B. S. 718.)

Der gemeine Zucker wird sehr häufig gebraucht zur Darstellung vieler pharmazeutischer Präparate, wie Ölzucker, Lattwergen, Conserven, Morsellen Zeltchen, Kügelchen, Syrupe u. s. w. — Die Ölzucker (Elaeosacchara) sind Gemenge von ätherischen Ölen und Zucker, die durch Zusammenreiben des Zuckers mit einer gewissen Quantität Öl entstehen. Da die ätherischen Öle in diesen Gemengen leicht zum Theil sich verflüchtigen, zum Theil sich verändern, so sollten die Ölzucker immer nur nach Magistralformen beim Verschreiben bereitet werden. Den Zitronen- und Pomeranzen-Ölzucker bereitet man aber meistens so, daß man die Schale der frischen Früchte mit einem Stück Zucker abreibt, wodurch die Ölbläschen der Schale zerrissen werden und das Öl sich in den Zucker einzieht. Dieser Zucker wird nachher zerrieben, damit sich das Öl gleichförmig in dem Zucker vertheilt. — Die Lattwergen (Electuaria) sind dickliche Mischungen, so daß man davon etwas mit der Spitze eines Messers oder mit einem Spatel herausnehmen kann, ohne daß es von den Seiten herunterlaufen darf. Die Grundlage derselben sind die Zucker- und Honigsäfte, mit denen man Pulver, Extracte, Gummiharze, Öle u. s. w. verbindet. Ihre Bereitung ist sehr einfach. Die Pulver werden zuerst genau vermengt, hierauf der Syrup nach und nach unter fleißigem Rühren zugesetzt. Kommen Extracte oder weiche halbflüssige Substanzen hinzu, die nicht zu Pulver gebracht werden können, so vermischt man diese vorher ganz gleichförmig mit dem Saft und schüttet dann erst die Pulver zu. Gummiharze, Salze und Harze, vermengt man erst mit den Pflanzenpulvern, ehe der Zuckersaft hinzugefügt wird. Ätherische Öle sind in jedem Fall zuletzt beizugeben. Das Verhältniß des Syrups zu dem Pulver ist nach der Natur des letztern oft sehr verschieden. Bei vegetabilischen Substanzen, als Wurzeln, faserigen Kräutern, Rinden, Blumen, nimmt man 3—4 Theile Saft zu einem Theil Pulver. Oft ist die Mischung, wenn sie faserige Pulver enthält, anfänglich sehr flüssig, innerhalb 24 Stunden aber, nachdem die Pulver den überflüssigen Saft in sich gezogen, bekommt sie erst die rechte Lattwergenconsistenz. In Syrup leicht auflösliche Pulver, wie Gummi, viele

Digitized by Google

Salze ꝛc. bedürfen viel weniger; erdige und schwere metallische Theile erfordern oft kaum die Hälfte Syrup. (Letztere sollten nie in Latwergenform gegeben werden, weil sie in dem Gemeng bald niedersinken und dieses dann ungleich wird.) Manche Latwergen gehen bald nach ihrer Verfertigung, andere später in Gährung über, widerstehen aber der faulenden Zersetzung wegen ihres Zuckergehalts sehr lange. Bei Latwergen, die aus vielen Ingredienzien bestehen, die theils aromatisch, salzig, harzig oder gummicht sind, als z. B. der Theriak, fängt ein Bestandtheil derselben oft erst zu gähren an, wenn der andere aufhört. Bei diesen ist eine innerliche Bewegung oft Jahre lang zu bemerken, ohne daß sie dadurch verderben oder an ihren Heilkräften sehr verlieren; doch gehen auf jeden Fall manche flüchtige Theile durch die fortdauernde Gährung verloren. Anders verhält es sich aber mit den Latwergen, worin viele schleimige und pulpenartige Substanzen enthalten sind, wie bei Elect. lenitivum, die bald nach ihrer Verfertigung zu gähren aufhören, schimmlig werden, eintrocknen und in kurzer Zeit verderben. Übrigens müssen alle Latwergen an kühlen Orten und vor dem Zutritt der Luft verwahrt aufbewahrt werden. Man gab manchen Latwergen sonst den Namen Opiate; noch andere nannte man Confectiones, z. B. Confectio Alkermes; diese hatten eine weniger steife Consistenz als die eigentlichen Latwergen. Sind dergleichenartige Zusammensetzungen nicht dicker als die Zuckersäfte, so heißen sie Leckſaft (Linctus) und diejenigen, die etwas consistenter sind, führen den Namen Lohoch (Looch). — Bissen (Boli) unterscheiden sich von den Latwergen nur durch eine steifere Consistenz. Die Pulver werden mit Honig oder einem Extract zu einem zähen steifen Teig angeknetet, woraus Kugeln von verschiedener Größe geformt werden. — Die Kügelchen (Trochisci) sind rund, von beiden Seiten platt, auf der einen aber gestempelt. Der Zucker wird bei deren Verfertigung mit den übrigen Pulvern sorgfältig gemengt, mit arabischem Gummischleim oder Tragantschleim, den man nach und nach zusetzt, zu einer steifen Masse gemacht, die man wie eine Pillenmasse ausrollt, in kleine Stücke schneidet, wie Pillen formt und stempelt. Macht man aus der Masse längliche und gewundene Stücke, so erhalten diese den Namen Stäbchen (Bacilli).

Die Conserven oder Kräuterzucker (Conservae) sind den Latwergen ähnlich. Sie werden aus frischen und saftigen Pflanzentheilen, als Blättern, Blumenblättern, Früchten, Wurzeln und Zucker bereitet. Die frischen Pflanzentheile reinigt man zuerst aufs sorgfältigste, zerquetscht sie dann in einem steinernen Mörser mit einer hölzernen Keule, indem man den vorgeschriebenen Zucker zuschüttet, so lange, bis alles zu einem gleichförmigen Brei geworden ist. Man kann denselben allenfalls noch durch ein starkes, grobes, häärnes Sieb durchreiben, um versichert zu seyn, daß die Mischung gleichförmig geschehen sey. Pflanzentheile, die zu hart sind, als daß sie sich durch eine hölzerne Keule leicht zertheilen lassen, wie z. B. Wurzeln, kann man vorher klein schneiden. Die Blumen müssen vorher von den Kelchen und die Blätter von den Stielen befreit werden. Das Verhältniß des Zuckers, wel-

Digitized by Google

ches zur Conserve erfordert wird, ist verschieden; je saftiger die Pflanze ist, desto mehr erfordert sie Zucker. Löffelkraut, Bachbungen, Erdrauch und andere sehr saftreiche Pflanzen brauchen auf jedes Pfund 3 Pfund Zucker, minder saftreiche Pflanzen dagegen nur 2 Pfund. Bei trocknen Blumen muß man öfters etwas Wasser zusetzen, weil sie sonst schwer in die breiartige Form zu bringen sind. Die Conserven müssen in einem mit Blase fest verbundenen Glase oder porzellanenen Gefäße an einem kühlen, trocknen Orte aufbewahrt werden. Gut bereitete Conserven dürfen nicht ganz, jedoch aber so trocken seyn, daß der Zucker sich darin ein klein wenig candirt; sie müssen den eigenthümlichen Geruch und Geschmack der darin befindlichen Pflanzentheile weder durchs Alter noch durch Gährung verloren haben und nicht sauer riechen oder mit Schimmel bedeckt seyn. Man darf sie auch nicht auf längere Zeit als höchstens ein Jahr bereiten. Eine Ursache der leichten Verderbbarkeit der Latwergen liegt darin, daß sich der Zucker bei ihrer Bereitung nicht immer gleich mit der in den frischen Pflanzentheilen vorhandenen Feuchtigkeit gehörig durch Lösung verbindet und mit den festen Theilen mischt; es ist daher nothwendig, daß man wenigstens 8 Tage lang die schon in den ersten Tagen nach ihrer Verfertigung schäumend in die Höhe steigenden festern Theile durch fortgesetztes Durcheinanderrühren mit den untern flüssigen in Berührung erhält. Um diese Vereinigung geschwinder zu bewirken, soll man nach Hahnemann (Apothekerlexicon 1. Th. 2. Abth. S. 485) die breiförmig gestoßene Pflanzensubstanz in einem durch hinlänglich langes Stehen in einem Kessel mit kochendem Wasser erhitzten steinernen Mörser mit 2 Theilen zur Tafelconsistenz gekochtem und feingepulvertem Zucker durch halbstündiges, oder bis zur Lösung des Zuckers beim 80° R. fortgesetzten Reiben vereinigen. Die so bereiteten Conserven, welche die Pflanzensubstanzen ohne Verminderung ihrer Kräfte enthalten, candiren nach einigen Wochen und bleiben sich länger als ein Jahr an Geruch, Farbe, Geschmack und Wirkung gleich. Baume schlug vor, die Pflanzentheile, welche nicht zu allen Jahreszeiten frisch zu haben sind, zu trocknen, ganz fein zu stoßen, in verschlossenen Gefäßen die Pulver aufzuheben und nachher daraus, jederzeit auf der Stelle, indem man ohngefähr einen Theil von diesen Pulvern mit 4 Theilen Zucker und etwas wenigem Wasser mische, die Conserven in der Menge, als sie eben verlangt werden, zu bereiten. Eine dergleichen bereitete Conserve hat nie den angenehmen Geschmack der aus frischen Pflanzentheilen dargestellten, und bei manchen Substanzen, z. B. den kreßartigen Pflanzen, läßt sich dies Verfahren ohnehin nicht befolgen, da sie im Trocknen ihre flüchtige Schärfe verlieren.

Es ist jetzt fast nur noch die Rosenconserve (Conserva Rosarum), welche eine röthlichschwarze Farbe, einen angenehmen Rosengeruch, einen zusammenziehenden Geschmack besitzt und ziemlich lange unverändert bleibt, und die Löffelkrautconserve (Conserva Cochleariae), von grüner Farbe und dem eigenthümlichen Geschmack des Krautes, officinell. Landerer (B. Rep. 2. R. 9. B. S. 242) bemerkt, daß man in Griechenland zur Bereitung der

Digitized by Google

Rosenconserve eine Art Rosen, welche aus Chios abstammen soll, verwende; diese Conserve wirke dann als Abführmittel und werde zu diesem Zweck von Frauen und Kindern allgemein benutzt. Aber nur die im April gesammelten und angewandten Rosen besitzen abführende Eigenschaften, die sie mit dem Eintreten des Monats Mai wieder verlieren sollen.

Die Morsellen (Morsuli) bestehen der Hauptmasse nach aus Zucker, mit kleinzertheilten aromatischen und andern Stoffen gemengt. Der Zucker, der zur Bereitung derselben dient, muß ungleich weiter als beim Zuckersaft eingekocht seyn. Man löst dazu 3 Theile Zucker in einem Theil Wasser auf, läßt die Auflösung aufkochen, schäumt sie ab und erhält sie nun so lange über einem etwas lebhaften Feuer, bis einige Tropfen, die man auf einen Spatel nimmt, als Fäden abfließen, die sich sanft nach der Seite zu heben, als wollten sie davon fliegen, oder, wenn man den Spatel schnell durch die Luft bewegt, wie Spinngewebe abfliegen, und der Zucker nach dem Kunstausdrucke sich federt, welches man bis zur Tafelverbindung oder Tafelconsistenz gekochten Zucker zu nennen pflegt. Man nimmt ihn dann sogleich vom Feuer und rührt ihn in der Pfanne mit einem Spatel so lange, bis er an den Seiten undurchsichtig zu werden und sich abzusetzen anfängt, welches man das Absterben des Zuckers nennt. Dieses Absterben wird befördert, wenn ihm gleich anfangs, sobald er vom Feuer genommen worden ist, etwas starker Alkohol zugesetzt wird. Jetzt schüttet man die Pulver oder die andern in Vierecke und längliche Stücke geschnittenen Ingredienzien hinzu, alles gut durcheinander rührend, und gießt das Ganze in die befeuchtete hölzerne Morsellenform aus. Nach dem Erkalten nimmt man die Form auseinander und zerschneidet die Morsellen in längliche Vierecke. Diejenigen Morsellen, zu denen ein säuerlicher Saft, als Zitronen- oder Berberisbeerensaft, kommen soll, werden auf die Weise verfertigt, daß man den Zucker an sich so weit erwärmen läßt, daß man den Finger ohne Schmerz nicht hineinstecken kann, und alsdann so wenig als möglich Saft zumischt, um ohne alles Kochen die Consistenz zu erhalten; wollte man den Zucker mit den sauren Säften zur Tafelconsistenz kochen, so würden die Morsellen nie trocken erhalten werden können. Auf 16 Unzen Zucker sind 2 Unzen Saft hinreichend. Die Zitronenmorsellen gerathen indessen auch gut, wenn man den Zucker mit Wasser zu einer stärkern Consistenz, als gewöhnlich, einkocht, und dann, wenn er unter dem Rühren zu erstarren anfängt, den Zitronensaft zumischt und geschwinde ausgießt. Die Manna tabulata unterscheidet sich von den Morsellen dadurch, daß gleiche Theile Manna und Zucker, oder auch 2 Th. der erstern und ein Theil des letztern, im Wasser aufgelöst, durchgeseiht und hernach zur Tafelconsistenz abgedampft werden. Hier kann aber die Tafelconsistenz nicht wie beim Zucker bestimmt werden, sondern man läßt einen Tropfen der Auflösung von Zeit zu Zeit auf einen kalten Körper fallen; erhärtet der Tropfen alsbald, so ist die Consistenz da. Ohne Zucker wird die Manna tabulata dargestellt, wenn man die Manna in höchst wenigem Wasser auflöst, warm durchseiht und zu Morsellen ausgießt. Wird jedoch etwas

Digitized by Google

zu viel Waſſer hinzugeſetzt, ſo gerinnt die Manna nicht, ſondern bleibt ſtets zähe und klar. Bei Befolgung der gewöhnlichen Vorſchrift zur Bereitung der Kunkel'ſchen Spießglanzmorſellen (Morsuli antimoniales Kunkelii), zu welchen man 6 Unzen Zucker zur Tafelconſiſtenz kocht, dann ½ Unze fein gepulvertes Schwefelantimon, 6 Drachmen zerſchnittene ſüße Mandeln, ½ Scrupel Zimmtrindenpulver und eben ſo viel gepulverte Cardamomen hinzuſetzt (oder ſtatt der letztern 2 Drachmen zerſchnittene eingemachte Zitronenſchalen), muß der Zucker etwas weniger hart gekocht werden, als bei den Magenmorſellen. Wenn ſie verunglücken, ſo kann man ſie wohl noch einmal wieder umkochen; öfter darf dieſes jedoch nicht geſchehen, weil die Mandeln ſonſt einen unangenehmen Geſchmack annehmen.

Der Gerſtenzucker (Saccharum hordei) iſt nichts weiter wie gewöhnlicher Zucker, welcher in einem Decoct von Gerſtengraupen aufgelöſt, dann zu einer ſtarken Tafelconſiſtenz gebracht und auf ein mit Mandelöl beſtrichenes Blech ausgegoſſen worden. Es wird ihm, wenn er noch warm und weich iſt, eine gedrehte Form gegeben.

Die Zeltchen (Rotulae) haben eine halbkugelrunde Geſtalt; ſie beſtehen gleichfalls aus Zucker, es kommen aber nur ſelten feſte Subſtanzen (und dann als feines Pulver) zum Zucker, ſondern meiſtens ätheriſche Öle oder Fruchtſäfte. Man läßt den Zucker (feinen ſogenannten Raffinade-Zucker) fein pulvern und rührt ihn in einer kupfernen Pfanne mit Waſſer oder einem Fruchtſaft zu einem Teige an. Die Conſiſtenz deſſelben muß ſo ſeyn, daß etwas davon mit dem Spatel herausgenommen nicht ſogleich abfließt, ſondern einige Secunden auf dem ſchiefgehaltenen Spatel vor dem langſamen Abfließen liegen bleibt. Man erhitzt die Maſſe ſchnell über Kohlenfeuer unter fleißigem Rühren, bis ſie an den Wandungen der Pfanne anfängt zu kochen, nimmt ſie jetzt vom Feuer, ſetzt die vorgeſchriebene Menge ätheriſches Öl zu (auch wohl noch etwas Zucker) und tröpfelt ſie möglichſt ſchnell auf eine kalte Metallplatte, wozu man ſich, um die Tropfen von gleicher Größe zu bilden, eines kleinen Spatels bedient. Die Metallplatte mit Öl zu beſtreichen, iſt überflüſſig; wenn die Conſiſtenz gut getroffen iſt, gehen die Zeltchen nach dem Erhärten gut ab. Wenn Fruchtſäfte zu den Zeltchen kommen, ſo erhitzt man das trockne Zuckerpulver in einer kleinen Pfanne über Kohlenfeuer, bis man die Finger nicht mehr hineinſtecken kann, ohne Schmerz zu empfinden. Nun miſcht man zu 4 Unzen Zucker höchſtens 1 Loth Pflanzenſaft hinzu und läßt die Maſſe tropfenweiſe auf ein Blech fallen. Bei den Pfeffermünzzeltchen wird in dem Augenblick, wo man ſie ausgießen will, auf ein halbes Pfund Zucker ein halbes Quentchen Zuckerpulver zugemiſcht, das man mit 30 bis 40 Tropfen Ol. menth. pip. abgerieben hat. Zier (B. Repert. 23. B. S. 128) bereitet die Pfeffermünzzeltchen auf die Weiſe, daß er zu 4 Unzen gepulvertem Zucker 12 bis 20 Tropfen Pfeffermünzöl ſetzt und daraus mit Zuſatz von Tragantſchleim eine ſteife Pillenmaſſe macht, welche mittelſt eines eigenen Inſtruments zu Zeltchen geformt wird. Dieſe Methode iſt aber, wie Glaſer (Rep. 29. S. 176) bemerkt, nicht beſon-

Digitized by Google

ders zu empfehlen, ſondern es iſt zweckmäßiger, ſich aus feinem Zucker auf die gewöhnliche Weiſe Zeltchen durchs Rotuliren zu bereiten und eine Unze derſelben mit einer Auflöſung von 4 Tropfen Ol. menth. pip. in etwas Alkohol zu beſprengen. Durch Schütteln in einem Glaſe wird ſich dieſe geiſtige Auflöſung vollkommen mit den Zuckerkügelchen vereinigen. Die neue preuß. Pharmacop. ſchreibt vor, 4 Unzen Zuckerzeltchen in ein Gefäß zu ſchütten, deſſen Wände man vorher mit einer Miſchung aus 30 Tropfen Eſſignaphtha und 12 Tropfen Ol. menth. pip. durch Schütteln überzogen hat, dann das Gefäß gut zu ſchütteln, damit die Zeltchen vollkommen befeuchtet werden. Zuckerzeltchen auf kaltem Weg anzufertigen, geſchieht nach Wittſtein (B. Rep. 2te Reihe 7. B. S. 221) auf die Weiſe, daß man 6 Unzen geſtoßene Raffinade mit dem Weißen von einem Ei und ſo viel verdünnter Eſſigſäure vermengt, daß das Ganze einen nicht zu ſteifen Brei darſtellt. Gewöhnlich reicht ½ Unze Eſſig hin; ſind aber die Eier ſehr groß oder ſehr klein, ſo muß die Quantität des Eſſigs darnach ab- oder zunehmen. Nach einigem Umrühren wird der anfangs grauweiße Brei blendendweiß; man füllt dann davon vorher angefertigte Tuten von feſtem Schreibpapier, die die Geſtalt ſehr ſpitziger Kegel haben, bis etwas über die Hälfte an, verſchließt ſie darauf ſorgfältig, ſchneidet die Spitze ab und läßt die Maſſe durch den Druck des Daumens auf die Verſchließungsfläche tropfenweiſe auf einen Bogen ebenfalls ſehr feſten Schreibpapiers fallen. Die, im Sommer an der Luft, im Winter in ſehr gelinder Wärme getrockneten, Zeltchen laſſen ſich, nach Beſchaffenheit des Papiers, entweder ſogleich abſtreifen, oder, geht dies nicht an, ſo befeuchtet man die Rückſeite des Papiers mit einem Schwamm, worauf ſie bald herunterfallen.

Mit den bis jetzt abgehandelten Präparaten hat auch die Chokolade viele Ähnlichkeit. Es beſteht dieſelbe gemeiniglich aus Kakao, Zucker, Vanille und einigen Gewürzen, als Zimmtrinde, Gewürznelken ꝛc. Der Kakao wird vorher zu dieſem Zweck in einer Pfanne über Feuer unter beſtändigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel geröſtet, doch nicht länger, als bis nur eben die holzigen Schalen deſſelben ſo ſpröde geworden, daß ſie, nachdem die Bohnen kalt ſind, leicht zwiſchen den Fingern zerbrechen und ſo abgeſondert werden können. Die ausgeklaubten und von allen Schalen aufs genaueſte gereinigten Bohnen werden hierauf gepulvert und in einem eiſernen Mörſer, den man durch wenig untergelegte Kohlen in einer gelinden Wärme erhält, ſo lange ununterbrochen geſtoßen, bis ſie vermittelſt ihres fetten Öls gänzlich zerfloſſen ſind und auf der Zunge nichts Körniges mehr zu unterſcheiden iſt. Im Großen empfiehlt ſich dazu am zweckmäßigſten ein weiter eiſerner Keſſel, worin der Kakao durch einen hölzernen, unten mit Eiſen beſchlagenen Agitakel in Bewegung erhalten wird. Nachdem derſelbe zerfloſſen iſt, wird der fein gepulverte Zucker allmählig zugeſetzt und das Zerreiben noch ſo lange fortgeſetzt, bis die Maſſe wieder die Conſiſtenz eines dicklichen Teiges erhalten hat, worauf dann die Vanille (oder etwas weniges Perubalſam) und die fein pulveriſirten Gewürze hinzugefügt werden. Sobald dieſe gut durch-

Digitized by Google

einander gemengt sind, wiegt man den Teig in blecherne Formen ein, ihn darin so lange klopfend, bis die Oberfläche desselben ganz gleich, glatt und ohne Blasen ist. Die sogenannte Gesundheitschocolade ist blos aus Cacao und Zucker ohne Gewürz zusammengesetzt. Wird derselben gepulvertes Isländisches Moos zugesetzt, so erhält man die Isländische Mooschocolade, die aber wenig mehr im Gebrauch ist.

Honig- und Zuckersäfte sind Arzneimittel, in denen der Zucker oder Honig den Hauptbestandtheil ausmacht. Eine Auflösung von 3 Pfund Zucker in 20 Unzen gemeinem Wasser gibt den einfachen Syrup (Syrupus simplex). Die andern Säfte bereitet man entweder durch Auflösen des Zuckers in einem destillirten Wasser oder in einem Pflanzensaft oder Pflanzenauszug. Diese beiden letztern werden durch den Zucker nicht allein wohlschmeckender gemacht, sondern auch vor dem Verderben geschützt. Die Säfte sind dickflüssige, meistens hervorstechend süß schmeckende Mittel, die eine Klasse der ältesten Arzneimittel ausmachen, deren Zahl aber jetzt gegen die Vorzeit sehr beschränkt worden ist. Bei der Bereitung der Säfte hat man vorzüglich zu beobachten: a.) daß die Flüssigkeiten, welche dazu angewendet werden sollen, kunstmäßig angefertigt und klar erscheinen; b.) daß zu denjenigen Säften, welche farblos verlangt werden, feiner weißer Zucker genommen werde, dagegen zu den Zuckersäften von dunkler Farbe man reine, weiße Moskowade oder Mehlzucker, Melis- oder Lumpenzucker anwenden kann, da zumal die mit letzter Sorte bereiteten Säfte den Zucker nicht so leicht auskrystallisiren lassen, als diejenigen Säfte, zu welchen ein ganz feiner Zucker verwendet wurde; c.) daß man Früchte, als Himbeeren, Kirschen, Berberisbeeren, deren Saft zum Syrup angewandt werden soll, nur im reifen Zustande nehme, sie in einem steinernen Mörser zerquetsche und erst nach 3 bis 8tägigem Stehenlassen auspresse. Es ist am zweckmäßigsten, die zerquetschten Früchte, welche ausgepreßt werden sollen, auf ein grobes Haarsieb zu schütten, damit der ausgetretene Saft zuerst abfließe, sie dann mit einer Portion reinem, zu Häcksel geschnittenem Stroh durchzukneten und nun erst unter die zinnerne Presse zu bringen. Den zusammengegossenen Saft läßt man in einem steinzeugnen, nahe am Boden mit einem Zapfloche versehenen Topf bis zum folgenden Tag stehen und befreit selbigen erst dann, mittelst Seihens durch ein dichtes wollenes Tuch, sowohl von dem als Schaum noch aufgetretenen Schleim, als vom Bodensatze. Ferner müssen Aufgüsse von geruchvollen oder solchen Pflanzentheilen, die beim Aufwallen ihre Farbe verlieren oder, wie die Pflanzenmilche, dabei gerinnen, nur mit so viel gröblich zerstoßenem Zucker versetzt werden, daß beim öftern Durcheinanderrühren mit einem Spatel und Einwirkung einer Wärme von + 45° R. Syrupsconsistenz entsteht; oder man muß die gegen eine solche Flüssigkeit zur Syrupsbildung erforderliche Menge Zucker vorher zur Tafelconsistenz verkochen und sie dann damit, nachdem der Zucker vom Feuer genommen worden, durch allmähliges Zugießen, bei fortgesetztem Umrühren, in Verbindung bringen. Von Blumen mit sehr flüchti-

Digitized by Google

gem Geruch, z. B. den Mayenblumen ꝛc., wird der Syrup am beſten gewonnen, wenn ſie blos mit heißem einfachen Zuckerſyrup übergoſſen, 24 Stunden in einem verſchloſſenen Gefäß in gelinder Wärme erhalten und dann durchgeſeiht werden. Das Klären der Säfte mit Eiweiß iſt nicht zweckmäßig, weil dadurch manche wirkſame Stoffe derſelben mit dem Schaum zugleich in die Höhe ſteigen und verloren gehen. Endlich müſſen die Säfte auch die gehörige Conſiſtenz beſitzen; denn ſind ſie von zu dünner Beſchaffenheit, ſo gehen ſie leicht in Gährung über und zerſprengen nicht ſelten die zu feſt verſtopften Gefäße, ſo wie bei einer zu ſtarken Conſiſtenz ein Theil des Zuckers herauskryſtalliſirt, wo dann der über dem kandirten Zucker ſtehende dünne Saft die Gährungserſcheinungen ebenfalls darbietet. Der Saft beſitzt die gehörige Conſiſtenz, wenn einige Tropfen deſſelben, auf eine Porcellanſchale getröpfelt, beim Hin- und Herbiegen der Taſſe nur ganz langſam ablaufen, oder, wenn man ſchief darauf bläſt, eine runzliche Haut entſteht, oder, wenn man mitten durch mit einem ſpitzen Inſtrument einen Strich zieht, beide Theile ſich nicht ſogleich wieder vereinigen. Das zweckmäßigſte Verhältniß des Zuckers iſt bei den meiſten Syrupen auf 9 Unzen Flüſſigkeit 16 Unzen Zucker. Die Zuckerſäfte bei den Franzoſen zeichnen ſich durch beſondere Klarheit aus; ſie laſſen die zu den Syrupen beſtimmten Decocte, Infuſionen u. ſ. w. gewöhlich 24 Stunden lang abſetzen, machen ferner jederzeit bedeutend mehr Colatur, als zur Syrupsconſiſtenz nöthig iſt, waſchen die Kräuter vor dem Auskochen erſt mit kaltem Waſſer ab und klären faſt alle Säfte mit Eiweiß, und zwar muß hierzu die Flüſſigkeit ganz kalt ſeyn, damit ſie ſich recht gut mit dem Eiweißſchaum miſchen läßt. Iſt der Saft ſchon ziemlich klar, dann laſſen ſie ihn recht ſtark ſieden und gießen auf einmal mehrere Unzen kaltes Waſſer hinein, wodurch ſich oft wieder viel Unreinigkeiten ausſcheiden. Übrigens müſſen die fertigen Säfte, noch heiß durch weißen Flanell geſeiht, in einem ſteinzeugnen Topf bis zum Erkalten ruhig ſtehen bleiben. Sie ſind dann in trocknen ſteinzeugnen Gefäßen, die gut verbunden werden müſſen, aufzubewahren. Mialhe (B. Repert. n. R. 9. S. 375) bemerkt, daß die Gährung eines Zuckerſaftes dadurch verhütet werden kann, wenn man den Syrup kurz nach dem Kochen in zuvor erwärmte Bouteillen füllt, welche man gleich darauf verſchließt und verpicht, dann nach dem Erkalten ſchüttelt, damit ſich die im Hals kondenſirten Waſſerdämpfe beimiſchen, und ihn dann im Keller aufhebt. — Bei jedesmaliger Ergänzung der verbrauchten Syrupe müſſen die Aufbewahrungsgeſchirre mit kochendem Waſſer — dem Kohlenſtaub zugeſetzt worden iſt — ausgebrüht, aufs vollkommenſte gereinigt und auch ſogar — wenn anders die Büchſen nicht von feſtem Porcellan, ſondern von Fayencegut ſind — nachdem ſie ausgetrocknet ſind, noch einige Zeit der Luft ausgeſetzt werden, damit kein zurückgebliebener — in den Poren des Gefäßes verborgener — Fermentirſtoff den neuen Zuckerſaft anſteckt und zur früheren Verderbtheit geneigt mache. Von einem gut bereiteten Syrup müſſen in den Raum von einer Unze Waſſer faſt 11 Drachmen gehen. Kupferne oder meſſingene Pfannen ſind bei ſauerlichen Zuckerſäften entweder ganz zu vermeiden oder es iſt bei ihrem Ge-

Digitized by Google

brauch darauf zu sehen, daß dergleichen Säfte nicht darin erkalten. Die vorschriftsmäßig bereiteten Säfte sind bei der ihnen zukommenden Farbe klar und dürfen auf der Oberfläche weder mit Schaum noch mit Schimmel bedeckt seyn, auch nicht säuerlich oder dumpfigt riechen oder dumpfigt schmecken. Beim langen Aufbewahren der Syrupe setzt sich fast immer etwas Zucker in Krystallen daraus ab.

In Frankreich bedienen sich die Zuckerbäcker öfters zum Klären der Syrupe des Kupfervitriols, indem sie eine Lösung dieses Salzes in Wasser dem Safte zusetzen, nach einiger Zeit Kalkhydrat hinzugeben und dann durchseihen. Ein ähnliches Verfahren wird auch mitunter zum Raffiniren des Zuckers in England befolgt, dort aber zu gleichem Zweck der Zinkvitriol benutzt. Beide Metallsalze werden durch den Kalk zersetzt und der Farbstoff fällt, mit dem Metalloxyd verbunden, zu Boden. Damit das Metallsalz vollständig zerlegt werde, ist ein Überschuß von Kalk anzuwenden; allein demohnerachtet kann ein kleiner Antheil des Salzes unzersetzt bleiben und dann ist der so geklärte Syrup offenbar vergiftet. Es darf daher dies Verfahren in den Apotheken keine Anwendung finden.

Was die einzelnen Syrupe besonders betrifft, so ist darüber Folgendes zu bemerken:

Syrupus Althaeae wird am zweckmäßigsten mit einem kalt bereiteten Aufguß der Eibischwurzel dargestellt. Es bleibt hier das Stärkmehl, welches die Wurzel enthält, ungelöst zurück, wodurch der heiße Aufguß so leicht in die saure Gährung übergeführt wird. Nach der ältern sehr zusammengesetzten Vorschrift wurden zu diesem Saft mehrere schleimigte Wurzeln, Kräuter, Rosinen und Kichererbsen mit Wasser abgekocht. Das Klären des Saftes mit Eiweiß ist unnöthig.

Syrupus Amygdalarum. In einer aus 8 Unzen süßer Mandeln und 2 Unzen bitterer Mandeln mit Wasser zu 20 Unzen bereiteten Emulsion wird 3 Pfd. weißer Zucker bei ganz gelinder Wärme aufgelöst und der entstandene Syrup, ohne ihn vorher durchzuseihen, nach dem Erkalten in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. **Mouchon** (Journ. des Conn. März 1835. S. 137) gibt folgende Vorschrift zur Bereitung des Mandelsyrups: Man reibe 24 Unzen abgeschälte süße Mandeln mit 4 Unzen Zucker und eben so viel Kuhmilch in einem Mörser zu einem gleichartigen Brei zusammen, füge dann 44 Unzen Milch zu und presse aus. Den Rückstand reibe man mit noch 16 Unzen Milch, der man 4 Unzen Aqu. Cerasor. nigr. und eben so viel Aqu. flor. naph. zusetzt, in dem vorigen Mörser zusammen, presse dann ebenfalls, vereinige die Flüssigkeiten und löse darin durch Erwärmung im Wasserbade 92 Unzen feinen weißen Zucker auf. Der erhaltene Syrup wird durch nicht zu dichten Flanell geseiht und nach dem Erkalten auf Bouteillen gefüllt. Er ist viel weißer als der gewöhnliche Mandelsyrup, hat den Bittermandelgeruch gerade in der Stärke, als wenn man bei der Bereitung ½ bittere Mandeln zugesetzt hätte, und empfiehlt sich sowohl durch seinen angenehmen Geschmack als lange Haltbarkeit.

Digitized by Google

Syrupus Berberum, Syrupus Cerasorum, Syrup. Mororum, Syrup. Ribium, Syrup. Rub. Idaei, Syrup. Succ. Citri, Syrup. Cydoniorum, Syrup. Myrtillor., Syrup. Rhamni carthartic. etc. werden aus den ausgepreßten Säften der Beeren dargestellt. Zu dem Berberisbeerensyrup muß der schön rothe, stark saure Saft der Berberisbeeren durch Stehenlassen sich gehörig geklärt haben, bevor man ihn mit dem Zucker kocht. Nach Schiller gewinnt man den Berberisbeerensaft vorzüglich gut, wenn man die Beeren unter beständigem Umrühren so lange über dem Feuer hält, bis sie ganz durchhitzt sind, indem der jetzt durch die Wärme flüssiger gemachte Saft sich weit besser von der Hülse auspressen läßt. Soll der ausgepreßte Saft jedoch für sich aufbewahrt werden, so muß man einen gewissen Gährungsgrad desselben abwarten, denn sonst würde er, auf Flaschen gefüllt, dieselben zersprengen. Als vorwaltende Bestandtheile enthält der Berberisbeerensaft Zitronensäure und Äpfelsäure und kann, wie der Zitronensaft, zur Bereitung des Punsches und der Limonade gebraucht werden. — Zum Kirschensyrup wird der Saft der sauren Kirschen verwendet. Man zerstößt diese gewöhnlich samt den Kernen, läßt die zerstoßenen Früchte einige Tage stehen und preßt dann aus, oder man zerdrückt blos das Fleisch der Kirsche, so daß der Kern ganz bleibt, und läßt den Saft durch ein Tuch ablaufen. Im ersten Fall besitzt der daraus bereitete Syrup einen bittermandelartigen Geruch und Geschmack, welche beide dem blos aus den Früchten geschiedenen Saft fehlen. — Die Maulbeeren enthalten viel Schleim nebst Zitronensäure, Weinsteinsäure und Äpfelsäure; der aus dem ausgepreßten Saft derselben bereitete Syrup ist von dunkelrother Farbe. — Vom Johannisbeerstrauch gibt es mehrere Varietäten; die Beeren geben durchs Auspressen einen rothen Saft, der Äpfelsäure, Zitronensäure, Zucker, Pflanzengallerte und einen rothen Farbstoff (s. S. 376) enthält. — Die Himbeeren enthalten nach Bley (Archiv der Pharmac. 13. B. 2. H. S. 248. 1838) folgende Bestandtheile: ätherisches Öl, jedoch nur in sehr geringer Menge, dem sie ihren angenehmen Geruch verdanken und welches beim Erhitzen mit Ätzlauge einen Veilchengeruch entwickelt, dann Zitronensäure, Äpfelsäure, rothen Farbstoff, krystallisirbaren Zucker, (unlöslichen) Schleim, Faserstoff, Gummi und Extractivstoff. Der rothe Stoff kommt mit dem in den Johannisbeeren und Kirschen enthaltenen Farbstoff überein. — Den Quittensyrup stellt man aus dem ausgepreßten, bis auf ⅓ abgerauchten Saft der reifen, entkernten, einige Tage gerieben gestandenen Quittenfrüchte dar. — Zum Zitronensyrup ist ein durch mehrwöchentliches Hinstellen vom Schleim befreiter, völlig klarer Zitronensaft zu nehmen, der aus von den Schalen und den Kernen möglichst befreitem Zitronenmark gepreßt seyn muß. — Der Kreuzdornbeerensyrup wird häufig auch Syrupus domesticus genannt, weil sich einst Kaiser Maximilian desselben beim Podagra als eines Hausmittels bediente. Die Kreuzbeeren enthalten ein saftiges, dunkelgrünes, etwas widrig, Wanzenähnlich riechendes und bittersüß, schärflich herbe, eckelhaft schmeckendes Mark, geben im reifen Zustande einen violetten Saft (der zur Bereitung des Syrup. domestic. dient), überreif aber einen beim Illumini-

Digitized by Google

ren als Scharlachfarbe brauchbaren Saft. Als Bestandtheile des Saftes werden von Hubert (Pharm. Centralb. 1830. S. 135) angegeben: Essigsäure, Gallussäure, Kathartin, grüner Farbestoff, Zucker und eine gummiartige Substanz, welche ziemlich reichlich im frischen Safte vorkommt, ihm viel Consistenz ertheilt und durch Gährung gänzlich verschwindet. Zur Bereitung des Syrup. domestic. muß man den ausgepreßten Kreuzbeerensaft 6 bis 8 Tage lang in einem Keller stehen lassen, um die Schleimigkeit desselben zu mildern, ihn dann durch Leinwand gießen und aus dem Durchgelaufenen mit Zucker den Saft kochen.

Den in den Kreuzbeeren enthaltenen eigenthümlichen Stoff (Kathartin) kann man abgesondert erhalten, wenn man den ausgepreßten Saft mit dem 5 bis 6fachen Gewicht dest. Wassers verdünnt, mit Bleizucker fällt, die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff von dem überschüssig zugesetzten Bleisalz abfiltrirt, zur Extractconsistenz abdampft und aus diesem in Äther ganz unlöslichen Extract durch Alkohol das Kathartin auszieht. Neben dem Kathartin befindet sich auch etwas Zucker im Alkohol gelöst, wogegen ein braunes, in Wasser, Säuren und Alkalien lösliches Gummi zurückbleibt. Durch Zersetzung des Bleiniederschlags mittelst Schwefelwasserstoffgas gewinnt man daraus einen grünen Farbstoff und Äpfelsäure. Das Kathartin der Kreuzbeeren ist röthlich oder röthlichgelb, vom Geruche der Kreuzbeeren und von sehr bitterm und eckelhaftem Geschmacke, löslich in Wasser und Alkohol; die wässerige Auflösung wird durch Galläpfeltinktur und Bleiessig gefällt.

Das Saftgrün wird aus dem Kreuzbeerensaft dargestellt, wenn man denselben, nachdem er vorher 8 Tage lang in einem Keller gestanden und gegohren hat, mit einem Zusatz von Alaun, oder Alaun und Pottasche zu gleichen Theilen, bei gelindem Feuer einkocht. Stickel gibt zur Bereitung eines schönen Saftgrüns folgende Vorschrift: 18 Pfund noch grüne, zu Anfang des September gesammelte Kreuzbeeren läßt man mit gleicher Gewichtsmenge Wasser zweimal aufwallen und auspressen. Der durch 24stündige Ruhe geklärte Saft wird noch einmal durch ein wollenes Tuch geseiht und alsdann in einem blanken kupfernen Kessel zur Dicke des Honigs verdampft. Unter stetem Umrühren setzt man nun 9 Loth gepulverten Alaun zu, so daß auf ein Pfund dieser dicklichen Flüssigkeit 2 Loth Alaun kommen, und fährt mit der Abdampfung so lange fort, bis sich die Oberfläche mit einer Haut zu überziehen anfängt. Ist dieser Punkt eingetreten, so würde man bei fernerem Verdunsten ein Produkt erhalten, das einen Stich ins Gelbbraune zeigt; um nun diesen Nachtheil zu verhüten, setzt man dem dicklichen Saft 1½ bis 2 Quentchen einer zuvor mit Wasser verdünnten Indigolösung, die aus 1 Theil feinsten Indigos und 8 Theilen Vitriolöl bereitet worden ist, tropfenweise zu, unter stetem Umrühren, bis die bräunlichgelbe Farbe des Saftes verschwindet und in reines Dunkelgrün übergeht. Das Verdampfen wird nun noch so lange fortgesetzt, bis einige auf eine kalte Oberfläche gebrachte Tropfen die trocknen Finger nicht färben; hierauf wird der noch warme Saft — in starke

Digitized by Google

Rindsdärme gefüllt und diese wohl verbunden — anfangs bei Sommerwärme, später mittelst Ofenwärme zur vollkommenen Trockniß gebracht.

Zum Syrup. Violar. müssen die Blumenblätter reinlich von dem Kelche abgezupft werden, worauf man sie in einem zinnernen Gefäße mit 3mal so viel, als sie am Gewicht betragen, kochendem Wasser übergießt, mit einem silbernen Löffel (ohne sie weder zu zerstoßen noch zu quetschen, wodurch der Auszug schleimig und zur Gährung empfänglicher werden würde) leicht niederdrückt und bedeckt, entweder in heißes Wasser oder in einen warmen Stubenofen stellt, bis die Blumen ziemlich ausgebleicht sind, worauf man die gefärbte Extraktion leicht durch ein leinenes Tuch drückt und in 20 Unzen der Flüssigkeit 3 Pfund in Stücken zerschlagenen Zucker bei gelindem Feuer, so daß kein Aufkochen statt findet, unter Umrühren auflöst. Zuletzt wird der Saft nochmals durch ein wollenes Tuch geseiht, nach dem Erkalten in Bouteillen gefüllt und, nachdem diese gut verbunden worden, im Keller aufbewahrt. Der zu Pulver gestoßene Zucker löst sich schwerer auf, als der in ganzen Stücken zugesetzte; auch erhält der Saft vom ersteren eine mehr röthliche Schattirung. Wahrscheinlich bilden beim Zucker in Stücken die Zwischenräume Haarröhrchen, wodurch die Auflösung befördert wird. Daß bei Anwendung von zinnernen Gefäßen der Veilchenauszug eine weit schönere blaue Farbe erhält, als wenn man sich dazu porcellanener Gefäße bedient, ist eine schon sehr alte Erfahrung, ohne daß man dafür eine hinreichende Ursache angeben kann. Bindheim (Crell's chem. Journ. VI. S. 53) ist der Meinung, daß in dem Veilchenaufguß eine freie Säure vorhanden sey, welche etwas Zinn auflöse, und daß das entstandene Zinnsalz die blaue Farbe erhöhe. Der in Gefäßen eingeschlossene Veilchensaft erleidet mit der Zeit eine eigene Veränderung; es setzt sich auf dem Grunde des Gefäßes eine zähe Materie ab, die Farbe verwandelt sich in eine grüne und zuletzt entfärbt sich der Saft. Dem blos grün gewordenen Saft kann man die blaue Farbe durch ein längeres Kochen wiedergeben, sowie der bleich gewordene Saft durch Sauerstoffgas die blaue Farbe wieder erhalten soll. Dieses Verbleichen wird von Dubuc (Trommsd. Journ. 8. S. 280) einer Säure (Veilchensäure) zugeschrieben, welche erst die blaue Farbe in Roth umändere, worauf das Verbleichen folge. Durch Kochen in einem zinnernen Gefäße werde die Säure neutralisirt, doch sey es besser, einige Gran Bittererde anzuwenden, welche mit der Säure eine unauflösliche Verbindung eingehe. Nach Pagenstecher (B. Rep. 15. S. 219) enthält ein Veilchenaufguß folgende Stoffe: Pflanzeneiweiß; einen blauen Farbstoff, der von essigsauren Bleisalzen nicht gefällt wird und die Eigenschaft besitzt, von Schwefelwasserstoffgas völlig entfärbt zu werden; einen hochrothen sauren Farbstoff, der die Lösung des Bleizuckers blaugrün fällt; einen violettrothen Farbstoff, der in der Lösung des Bleizuckers keinen Niederschlag bewirkt, hingegen die des Bleiessigs grüngelb niederschlägt; ferner Gummi, krystallinischen Zucker, Schleimzucker, Kalk und Kalisalze. Boullay (B. Rep. 31. S. 37) fand in den Veilchen, sowohl in der Wurzel, als in den Blättern und Blumen, einen eigenthümlichen brechenerregenden Stoff (Violin), der mit dem Emetin

Digitized by Google

(1. B. S. 711) identisch zu seyn scheint und in jedem dieser Theile mit andern Pflanzenstoffen verbunden ist, die seine Wirkung auf den thierischen Körper abändern. Boullay hat außerdem in den Blumen die Gegenwart von Ammoniak nachgewiesen und dieses zur Erklärung des Farbezustandes der Blumen und dessen Veränderung benutzt.

Der blaue Veilchenauszug wird mit den meisten starken Säuren (mit schwachen, wie Benzoesäure, nicht) roth; durch schweflige Säure wird die blaue Farbe wieder hergestellt. Mit dem nicht gerötheten Auszug gibt die schweflige Säure eine farblose Verbindung, die durch Alkalien sich grünt. Alkalien färben ihn grün, aber nach einiger Zeit erfolgt Fällung und Zersetzung in Gelb und Braun. Ebenso wird er von der Borarsäure, essigsaurem Bleioxyd, salpetersaurem Kupfer, Kupfervitriol ꝛc. grün gefärbt. Durch Chlorzinn wird etwas blauer Lack gefällt und die übrige Flüssigkeit gewinnt an Intensität der Farbe, welche aber alsdann durch Säuren nur in Violett übergeführt zu werden vermag. Schwefelwasserstoffgas in hinreichender Menge bewirkt vollkommene Entfärbung des Veilchenauszugs; Alkohol ändert das Blau ins Blaßrothe um, wahrscheinlich weil er das zum Bestehen des blauen Farbstoffs nöthige Wasser an sich zieht. Nach Pagenstecher soll sich ein Veilchenaufguß, bereitet durch 12stündige Maceration von 1 Theil eben aufgeblühter Blumenblätter mit 3 Th. Wasser und nachheriges 4stündiges Erhitzen des durchgeseihten Auszugs in einer damit gefüllten Flasche im siedenden Wasserbade, ein ganzes Jahr durch unverändert erhalten; allein Jons (Schweigg. Journ. LXIX. S. 334) fand den so bereiteten Aufguß, sowohl wenn die Flasche offen, als wenn sie zugestöpselt oder auch blos mit Blase verbunden erhitzt wurde, schon nach 8 Monaten hellbraun gefärbt, mit abgelagertem Bodensatze. Dagegen liefern nach demselben die frischen Veilchen, wenn sie entweder mit destillirtem oder mit durch Wasser stark verdünntem conc. Essig kalt ausgezogen werden, eine rothe Flüssigkeit, die sich, colirt und in kleine wohlverstopfte Fläschchen gefüllt, unverändert hält, und nach behutsamer Neutralisation mit einem Alkali eine prachtvolle blaue, zu Reactionen geeignete Flüssigkeit gibt.

Der ächte Syrup. Violar. hat, außer der schönen, sich etwas ins Violette ziehenden, dunkelblauen Farbe, auch einen, wiewohl nur schwachen, Geruch und Geschmack von den Blumen, deren Namen er trägt. Da es in vielen Gegenden die zur Bereitung des jährlich verbraucht werdenden Veilchensyrups nöthige Menge Veilchen wenigstens nicht alle Jahre gibt, so tritt öfters der Fall ein, daß sich der Apotheker gezwungen sieht, diesen Syrup aus den Blumenblättern der Aquilegia officinalis mit einem Zusatz von Veilchenwurzel nachzumachen, der dem Äußern nach vom ächten Veilchensyrup nur sehr wenig verschieden, doch mehr merklich blau, als violett ist. Auch die frischgetrockneten, von ihren Kelchen und den untern weißen Enden befreiten Flores Malv. arbor. geben, mit kochendem Wasser infundirt, eine dunkle Flüssigkeit, die man mit wenig Zusatz von Eisenvitriol zur Darstellung eines blauen Syrups benutzt. Dieser Syrup nimmt jedoch mit der Zeit eine schöne

Digitized by Google

dunkelrothe Farbe an und ist außerdem schon durch seine im frisch bereiteten Zustande sehr dunkelblaue Farbe und durch seine schleimige Beschaffenheit leicht von dem ächten Veilchensyrup zu unterscheiden. Ein mit Lackmusauszug und Zusatz von Veilchenwurzel nachgekünstelter blauer Veilchensyrup verräth sich durch das Nichtgrünwerden mit Alkalien und durch einen sichtbar werdenden weißen Dampf, wenn man über den mit einem fixen Alkali versetzten Syrup einen mit Salzsäure befeuchteten Papierstreifen hält. Ein schön blauer Syrup wird erhalten, wenn man 1 Gran blauen Carmin in einigen Drachmen Aq. fl. naph. auflöst und diese Auflösung zu 18 Unzen Syr. simpl. setzt.

Da jedoch der ächte Syrup. Violar., wenn er gut bereitet ist, bei kleinen Kindern schwach brechenerregend wirkt, so können alle andern statt des Veilchensyrups empfohlenen blauen Syrupe dessen Stelle nicht ersetzen.

Die übrigen, hier nicht besonders aufgeführten, Syrupe werden nach den in der Landespharmacopöe gegebenen Vorschriften dargestellt.

Die Honigsäfte (Mella) waren früher, ehe der Zucker bekannt war, sehr im Gebrauche; jetzt sind sie durch die Zuckersäfte verdrängt worden, so daß nur wenige mehr unter den Heilmitteln aufgeführt werden. Außer dem einfachen Honigsaft oder gereinigten Honig gibt es noch zweierlei Arten Honigsaft. Die eine ist eine Verbindung des Honigs mit irgend einem Pflanzenauszug, oder der eigentliche Honigsaft; die andere Art besteht aus Essigsäure und Honig, oder aus einem mit Essig gemachten Pflanzenauszug und Honig, und führt den Namen Sauerhonig (Oxymel).

Der rohe gute Landhonig besitzt ein spec. Gew. von 1,430 bis 1,425; ein geringeres Gew. zeigt einen zu großen Wassergehalt an, indem ein Honig von 1,390 spec. Gew. im Winter nicht recht fest wird und im Sommer leicht in Gährung geht, schaumig und säuerlich wird. Aus einem guten Landhonig ist es leicht, den Honigsyrup (Mel despumatum) darzustellen; man braucht hierzu nur 16 Theile Honig mit 8 bis 12 Pfund Wasser in einem zinnernen Gefäße ins Kochen zu bringen, den auf der Oberfläche sich absetzenden Schaum mit einem mit kleinen Löchern versehenen Löffel abzunehmen, die Flüssigkeit durch einen aus Flanell gemachten Spitzbeutel zu gießen und zur Dicke eines Syrups abzudampfen. Hat man aber einen mit vielen andern Stoffen verunreinigten Honig zu bearbeiten, so muß man zu dem durchgeseihten abgekühlten Honig etwas geschlagenes Eiweiß setzen und selbigen erst nach nochmaligem Aufkochen und Seihen bis zur Syrupsdicke einkochen lassen. Dörffurt (d. Apothekerb. 2. Th. 2. Abth. S. 1352) läßt gleiche Theile Honig und Wasser mit $\frac{1}{10}$—$\frac{1}{30}$ Kohlenpulver bloß ein einziges Mal aufwallen, schüttet dann das Ganze sogleich in leinene Spitzbeutel, auf welche die ablaufende Flüssigkeit so lange zurückgegossen wird, bis sie sich völlig klar zeigt. Sobald keine Flüssigkeit mehr abläuft, werden sämmtliche Spitzbeutel in einen Kessel mit kochendem Wasser gebracht, der kohlige Inhalt ausgeleert und nun, nachdem auf die Beutel nochmals heißes Wasser gegossen

Digitized by Google

und aller Honig dadurch ausgezogen worden, die ganze schwarze Honigbrühe in einen der Spitzbeutel geschüttet und die davon ablaufende klare Flüssigkeit, wie zuvor, gesammelt. Sämmtliche Flüssigkeiten werden nun bis zur Syrupsdicke verdunstet, wobei der auf der Oberfläche sich absetzende Schaum entfernt werden muß. Schmidt (B. Rep. n. R. 6. B. S. 94) läßt 9 Pfund Honig, 3—3½ Pfund Wasser, je nach Consistenz des Honigs, und 9 Unzen Knochenkohlen oder Eierschalen, nicht zu fein gepulvert, zusammen in einem geräumigen Kessel bei gelindem Feuer kochen, bis das Aufschäumen nachläßt, worauf man das Ganze noch kurze Zeit unter öfterem Umrühren über sehr wenigem Feuer erhält. Hat man in einem andern Topf die gröberen Theile absetzen lassen, so gießt man den Honig bis auf den Bodensatz ab, läßt von diesem den Honig auf einem weiten, wollenen, naßgemachten Colirtuch ablaufen, wozu man noch etwas Wasser nachgießen kann, und klärt dann den Honig mit dem Weißen von 3—4 Eiern, je nachdem er schon mehr oder weniger klar abgegossen und colirt ist. Hat man nicht zu viel Wasser angewendet, so wird die gehörige Consistenz schon mit dem zur Coagulirung des Eiweißes erforderlichen Aufwallen erreicht, außerdem aber muß das obenauf befindliche Coagulum abgenommen (welches man zuletzt auf das Colatorium bringt) und die weitere Abdampfung bei gelinder Wärme ohne Kochen vorgenommen werden. Das Coliren geht, wenn das wollene Colatorium nicht zu enge ist, ohne Schwierigkeit von statten. Der so gereinigte Honig hat seinen eigenthümlichen Geruch und Geschmack behalten und gibt in jeder Verdünnung mit Wasser und Alkohol klare Lösungen. — Die im Honig befindliche Säure bildet mit der Kalkerde ein unauflösliches Salz; denn obschon in dem gereinigten Honig zugesetzte Sauerkleesäure nach einiger Zeit eine Ablagerung von einer unbedeutenden Menge sauerkleesaurer Kalkerde hervorbringt, so rührt diese doch nicht von dem zugesetzten Kalk her, da schon roher Honig, mit destill. Wasser verdünnt und filtrirt, ebenfalls mit Sauerkleesäure eine Trübung erzeugt; sondern eine lösliche Kalkverbindung ist schon in demselben präexistirend. Martius (B. Rep. 2. R. 1. B. S. 360) kocht guten Honig mit der 4fachen Menge Wassers längere Zeit, setzt später auf 3 Pfund Honig ein zu Schaum geschlagenes Eiweiß zu, läßt hierauf die Flüssigkeit noch etwas kochen, schöpft sie in hölzerne Schaffe und läßt sie so längere Zeit ruhig stehen. Von dem entstandenen schleimigen Bodensatz wird die überstehende helle Flüssigkeit abgegossen, filtrirt und in flachen zinnernen Kesseln eingedampft. Zur Entfernung eines Beigeschmacks empfiehlt er das Kochen der Honiglösung mit Knochenkohle. Lange (praktische Erfahrungen ꝛc. S. 44) löst guten Landhonig in dem dritten oder vierten Theil seines Gewichts Wasser, den Polnischen Honig aber in seinem doppelten Gewicht Wassers auf und setzt letzterer Lösung gröblich gestoßenes Kohlenpulver zu. Die Kohle entfärbt zwar den Honig nicht sehr, nimmt aber die Unreinigkeiten auf und befördert das Filtriren. Heller von Farbe wird der gereinigte Honig erhalten, wenn man den rohen Honig in dem vierten Theil seines Gewichts Wasser löst, einmal aufkochen läßt, denselben schnell in einen das doppelte

Digitized by Google

Gewicht kalten Waſſers enthaltenden Topf gießt und umrührt. Nachdem die Unreinigkeiten ſich abgeſetzt haben, dampft man die klare Flüſſigkeit bei gelindem Feuer ab. Siller beſchreibt in B. Repert. n. R. 12. B. S. 435 ein leichtes und wohlfeiles Mittel, den Honig vollkommen zu reinigen, nach welchem auch geringe Honigſorten immer ein vollkommen weinhelles Mel despumat. liefern, welches nur nach der beſſern und ſchlechtern Honiggattung heller oder dunkler gefärbt iſt. Man löſt nach deſſen Vorſchrift eine beliebige Menge Honig in der gleichen Gewichtsmenge Waſſer auf, läßt die Miſchung, ohne ſie abzuſchäumen, vier bis ſechsmal aufwallen, entfernt ſie vom Feuer und läßt ſie wieder erkalten. Hierauf bringt man die Flüſſigkeit, je nach ihrer Menge, auf ein oder mehre flach ausgeſpannte, ſtarke, leinene Seihetücher, welche vorher angefeuchtet und einen Zoll dick mit ganz rein ausgewaſchenem, nicht zu grobem Sand bedeckt ſind. Nachdem die Flüſſigkeit weinhell und ziemlich raſch durchfiltrirt iſt, wird — damit kein Honig verloren gehe — der Sand behutſam mit kaltem Waſſer auf den Colatorien ausgeſpühlt, worauf dann die geſammelten ſüßen Flüſſigkeiten über gelindem Feuer oder beſſer im Dampfbade zur Syrupsdicke abgedampft werden. Ein ſo dargeſtelltes Präparat ſcheidet ſelbſt nach mehreren Monaten, was ſonſt bei einem nach anderen Methoden bereiteten immer der Fall iſt, keine Spur von bräunlichen Flocken aus. Den geſammelten Schaum von der Reinigung des Honigs kann man in einem Topf zum Abſetzen hinſtellen und, wenn dieß geſchehen, das Obere entfernen, das Untere aber noch einmal verdünnen, aufkochen, wieder eindicken und zur Mixtura vulner. Theden. verwenden. Bei größeren Quantitäten des Schaums, dem man auch noch die Spühlwaſſer von gereinigten Syrupsgefäßen hinzugießen kann, bringt man das Ganze in ein großes Faß, verdünnt es mit hinlänglich warmen Waſſer, ſetzt etwas Bierhefe zu und bringt es in die geiſtige Gährung. Wenn dieſe hinreichend erfolgt iſt, ſo wird der Alkohol abdeſtillirt. Manchmal gelingt aber die weinige Gährung nicht recht, beſonders wenn der Keller, in dem das Faß liegt, nicht gut vor vielem Luftzug geſchützt iſt, und dann muß man ſich begnügen, durch Zuſatz von etwas geſtoßenem rohen Weinſtein und etwas Eſſig eine Eſſiggährung hervorzubringen.

Roſenhonig, Mel Rosarum, wird aus einem wäſſerigen Roſenblumenblätteraufguß durch Kochen mit gereinigtem Honig bis zur Syrupsconſiſtenz bereitet. Er hat eine dunkelgelbbraune Farbe, einen ſchwachen Roſengeruch und enthält ſowohl die riechbaren, als auch die abſtringirenden Theile der Roſenblätter. Nach Andouard (B. Rep. n. R. 3. B. S. 219) erhält man einen Roſenhonig, der die zuſammenziehende Kraft der Roſen beſitzt, durchſichtig und von rother Farbe iſt, keinen Satz macht und nicht zur Gährung diſponirt, wenn man erſtens einen nach der Verdrängungsmethode bereiteten Roſenauszug aus 4 Unzen Roſenpulver mit 12 Unzen eines Gemiſches von 30 Unzen deſt. Waſſers und 20 Unzen Alkohols anfertigt; zweitens einen Honig- und Zuckerſyrup aus 1 Pf. Zucker, 2 Pf. Honig und 30 Unzen Waſſer, in welches ein Eiweiß gerührt worden, auf die Art bereitet, daß man den

Digitized by Google

Zucker zuerst in 12 Unzen des Wassers auflöst, dann den Honig mit 10 Unzen Wasser hinzusetzt, das Ganze schnell aufkocht und dabei die übrigen 8 Unzen Wasser allmählig hinzusetzt, den Schaum während des Erkaltens abnimmt und den Saft ohne alles Pressen durchseiht. Der Zucker unterdrückt die Neigung des Honigs, zu gähren, und erleichtert seine Klärung. Man mischt nun 48 Unzen des obigen Rosenauszugs mit 51 Unzen des Syrups und kocht das Ganze so schnell wie möglich zur gehörigen Syrupsconsistenz ein. Auch kann der Alkohol durch Destillation wieder gewonnen werden. Ist das Präparat halb erkaltet, setzt man 2 Unzen starkes Rosenwasser zu.

Sauerhonig, Oxymel simplex, bereitet man durch Kochen von 2 Theilen rohen guten Landhonigs mit einem Theil rohen Essigs, unter Abschäumen, bis zur Zuckersaftsdicke. Da bei diesem Verfahren allemal eine gute Portion Essigsäure beim Abdampfen oder Einkochen verfliegt, so kann man dieses Präparat zweckmäßiger darstellen, wenn man zu jedem Pfund gereinigtem Honig 4 bis 6 Drachmen konzentrirte Essigsäure setzt und mittelst eines hölzernen Spatels untereinander mengt. Man muß das Oxym. simpl. in gut verzinnten kupfernen oder besser zinnernen Gefäßen bereiten und zweckmäßig an einem kühlen Ort aufbewahren. — Das Oxymel scilliticum wird auf ähnliche Weise wie das einfache Sauerhonig bereitet, nur daß man sich dazu statt des rohen Essigs des Meerzwiebelessigs bedient. (Der Meerzwiebelessig wird durch Digestion von 2 Unzen getrockneter Meerzwiebel mit Essig, so daß die Colatur nach gelindem Auspressen 18 Unzen beträgt, erhalten.) Es setzt sich bisweilen aus dem Meerzwiebelhonig, vorzüglich bei einer etwas dickern Consistenz, eine blumenkohlartige Krystallisation ab, die aus Gerbstoff, zitronensaurem Kalk und Honig besteht.

Oxymel Aeruginis, Grünspanhonig, wird dargestellt, wenn man 3 Unzen gepulverten Grünspan mit 2 Pfund Essig bis auf den dritten Theil einkocht, die Flüssigkeit filtrirt, dem Filtrat 2 Pfund Mel despumat. zusetzt und das Ganze bis auf 2 Pfund verdampft. Wenn der Grünspan mit Essig gekocht wird, so erfolgt eine vollständige Auflösung desselben bis auf die beigemengten Unreinigkeiten. Die filtrirte Auflösung enthält also essigsaures Kupferoxyd und besitzt die bekannte grüne Farbe desselben. Der Honig, vermöge seines Zuckergehalts, äußert aber eine desoxydirende Wirkung auf metallische Salze; daher wird auch das essigsaure Kupferoxyd beim Kochen mit Honig zerlegt und Kupferoxydul in Verbindung mit veränderter Honigsubstanz (Humussäure) als ein flockiger voluminöser Niederschlag ausgeschieden, wodurch die grüne Farbe der Mischung schon während des Kochens in eine braune übergeht. Rührt man diesen Niederschlag mit einem eisernen Spatel um, um ihn wieder in Mischung zu bringen, so wird das Kupferoxydul allmählig zu Kupfer reduzirt, daher denn auch sich in dem Bodensatz des Grünspansauerhonigs nach einiger Zeit metallisches Kupfer findet. Diesem Übelstand läßt sich dadurch begegnen, daß man das Präparat in einem Stöpselglase, welches das Umschütteln desselben gestattet, aufbewahrt. Winkler erklärte den Niederschlag im Grünspanhonig für eine Verbindung von Wachs mit metallischem

Digitized by Google

Kupfer, Busch dagegen (Annal. d. Pharm. IV. 1832. S. 57) für humussaures Kupferoxydul. Letzterer fand, daß sich bei Einwirkung des Honigs auf essigsaures Kupferoxyd Kohlensäuregas entwickelt, was auch erfolgt, wenn frisch gefälltes Kupferoxydhydrat mit Honig oder auch mit Zuckerauflösung in Verbindung gebracht wird. Das Kupferoxyd färbt sich dabei allmählig gelbroth (Kupferoxydul) und beim Kochen des Grünspansauerhonigs verflüchtigt sich zugleich Essigsäure. Es ist dann in der Auflösung humussaures Kupferoxydul enthalten, wodurch die dunklere Farbe hervorgebracht wird, welche der Grünspansauerhonig gegen den dazu gebrauchten Honig besitzt. Die Humussäure soll schon im Honig präexistiren. Fernere Versuche von Winkler (B. Rep. n. R. 1. B. S. 322) bestätigten die häufige Gegenwart des humussauren Kupferoxyduls in dem Niederschlag, der sich in dem Grünspansauerhonig absetzt, aber auch seine ältere Angabe, indem die Zusammensetzung des Niederschlags nach der Verschiedenheit des Honigs verschieden ausfallen kann. Da die Humussäure fast durchgängig einen Bestandtheil des Honigs ausmacht, so wird auch in dem Grünspansauerhonig meistens humussaures Kupferoxydul enthalten seyn. Daß die Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul dem Honigzucker zuzuschreiben ist, fand Winkler dadurch bestätigt, daß, als er reinen Honigzucker (dargestellt aus gelblichen Krystallen von unreinem Honigzucker, die sich in dickem Sauerhonig mit der Zeit abgesetzt hatten, durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Holzkohle) zu gleichen Theilen mit gepulv. kryst. essigsaurem Kupferoxyde vermengte und das Gemenge mit der achtfachen Menge Wasser kochte, eine vollständige Reduktion zu schön dunkelrothem Kupferoxydul erfolgte, wobei sich Kohlensäure entwickelte. Die Reduction des Kupferoxyds durch den Honigzucker erfolgt jedoch nicht in der Kälte, eine Erwärmung auf + 25—30° R. ist unumgänglich nothwendig. Hunton (Erdm. Journ. 11. B. S. 412) beobachtete ebenfalls, daß der Zucker auf das Kupferoxydhydrat in der Kälte keine Einwirkung äußert; als aber Zuckersyrup mit dem Oxyd anhaltend gekocht wurde, verwandelte es sich allmählig in gelbes Oxydul und die Zersetzung war nach einigen Tagen vollkommen geschehen. Der Zucker, obwohl er hier die Desoxydation bewirkt hatte, schien keine Veränderung erlitten zu haben. Wenn vor dem Sieden die kleinste Menge von Kali oder einem andern Alkali zugesetzt worden wäre, so würde sich sofort ein Theil des Hydrats aufgelöst haben und dann vermöge des freien Zuckers als Oxydul gefällt worden seyn. Diese Wirkung wiederholt sich dann, sobald wieder Zuckerkali frei geworden ist, das seinerseits immer Kupferoxyd auflöst, welches vom Zuckerüberschuß reduzirt wird. Auf diese Weise erfolgt die Umwandelung in gelbes Oxyd schnell. In diesem Fall ist also immer Kupfer aufgelöst, dessen Menge dem Zuckerkali entsprechend ist. Wird wasserfreies Kupferoxyd mit Zucker erhitzt, so erfolgt keine Zersetzung; dreistündiges Sieden wirkte nicht darauf. Zuckerkalk dagegen oder ein anderes alkalisches Saccharat löst es beim Sieden auf, es desoxydirend, obwohl schwerer als das Hydrat. Eine dieser gewissermaßen ähnliche desoxydirende Wirkung tritt ein, wenn Zucker mit essigsaurem Kupferoxyd gekocht wird; das ganze Metall wird

Digitized by Google

dann allmählig mit schön orangerother Farbe abgeschieden, die der äußern Farbe der japanischen Kupferbarren ähnelt und vielleicht einem niedern Oxydationsgrade des Kupfers angehört. Die Essigsäure geht dampfförmig fort, den Syrup nach dem Erkalten frei von Säure und Oxyd hinterlassend.

Nachtrag zur Zuckerbereitung.

Seit einiger Zeit hat ein Fabrikant in Ungarn Kürbisse zur Zuckerfabrikation mit vielem Vortheile benutzt. Der Kürbis scheint mehr Zucker zu liefern als die Runkelrübe. Bei Anwendung hölzerner Spindelpressen erhält man daraus durchschnittlich 6 Procent, so daß man beim Gebrauch hydraulischer Pressen auf bedeutend größere Ausbeute rechnen darf. Ferner soll die ganze Manipulation bei der Kürbiszucker-Fabrikation bedeutend einfacher seyn, als jene bei der Darstellung des Zuckers aus Runkelrüben; sie erfordert bei Weitem nicht die Aufmerksamkeit, wie diese, da der geriebene Brei 6 Tage und der Saft 3 Wochen ohne Gefahr von Säuerung und Zuckerverlust stehen bleiben kann. Auch steigt der Saft beim Verkochen nicht in die Höhe, sondern gibt vielmehr einen sogenannten trocknen Sud, und ist dem Anbrennen nicht so sehr unterworfen. Der Syrup ist von schwärzlichgrüner Farbe und der Rohzucker besteht aus grobkörnigen, zerstoßenem Kandis an Gestalt und Farbe ähnlichen Krystallen. Syrup und Rohzucker haben einen feinen melonenartigen, doch nicht unangenehmen Beigeschmack, so daß der Syrup ebenfalls genießbar ist, was bekanntlich bei Runkelrübensyrup wegen des scharfen widerlichen und rübenartigen Geschmacks desselben nicht der Fall ist (Erdm. Journ. XI. B. S. 500.)

Sanguis. Blut.

Das Blut ist die den thierischen Körper in eignen Gefäßen, Adern genannt, durchströmende homogene Flüssigkeit, welche in den Arterien eine hochrothe, in den Venen eine dunkelrothe Farbe hat, sich in dem lebenden Körper in einem beständigen Kreislauf befindet und nach dem Tode erstarrt. Das Blut ist aber keine gleichartige Flüssigkeit, denn schon mit Hülfe guter Vergrößerungsgläser entdeckt man in dem Blut, das sich noch in den Adern bewegt, kleine flache Kügelchen, die in einer dünnern Flüssigkeit schwimmen. Das Blut fühlt sich fettig oder gleichsam seifenartig an, besitzt eine dickliche Consistenz, einen süßlich-salzigen Geschmack und, so lange es warm und flüssig ist, einen eigenthümlichen Geruch. Barruel glaubt, daß man das Blut von verschiedenen Thierarten an dem Geruch erkennen könne, den es beim Vermischen mit ½ seines Volums Vitriolöl entwickele. Er unterschied auf diese Weise Menschenblut von Taubenblut, Männerblut von Frauenblut ꝛc. Soubeiran konnte jedoch keinen Unterschied im Geruch von Männer- und Weiblut finden, und nach ihm sind die verschiedenen Gerüche, wenn sich solche von dem Blut verschiedener Thierarten entwickeln, so unbestimmt, daß es nicht

Digitized by Google

möglich ist, hiernach mit Bestimmtheit zu erklären, von welcher Thierart das untersuchte Blut herrühre. Die Temperatur des Bluts ist in verschiedenen Thieren verschieden. Bei dem Menschen und allen Säugthieren ist die Temperatur des Bluts immer höher, als die Temperatur, worin sie leben; gewöhnlich beträgt sie + 36—40° R. Bei den im Wasser lebenden Thieren übersteigt sie nicht die Temperatur des umgebenden Mediums. Beim Erhitzen des Bluts, wo die Hitze die Temperatur des siedenden Wassers nicht übersteigen darf, verdunstet ein Theil desselben, es gerinnt und nimmt eine braune Farbe an, bis es zuletzt beim fortwährenden Umrühren in eine trockne schwärzliche Masse übergeht, welche sich in verschlossenen Gefäßen aufbewahren läßt, ohne daß sie eine Veränderung erleidet. Früher wurde das über gelindem Feuer getrocknete Blut unter dem Namen Bocksblut, Hirschblut (Sanguis Bovis, Hirci) verbraucht, welches auch jetzt noch hie und da zu den beliebten Hausmitteln der niederen Volksklassen gehört. Wird das frische Blut der Destillation im Sandbade unterworfen, so destillirt eine wässerige Feuchtigkeit von fadem Geruch und Geschmack über, die schnell in Fäulniß übergeht, Cyanammonium enthält und vermöge desselben die Eisenoxydulsalze blau fällt. Diese Flüssigkeit war früher als Arzneimittel unter dem Namen Blutgeist (Spiritus Sanguinis) gebräuchlich. Auf dies wässerige Destillat folgt bei Anwendung stärkerer Hitze eine sehr stinkende, rothbraune, mit empyreumatischem Öl beladene Feuchtigkeit, nebst einem rothbraunen, beim Fortgang der Operation immer dunkler und zäher werdenden Öl, wobei sich auch im Halse der Retorte krystallisirtes kohlensaures Ammoniak anlegt. Setzt man das getrocknete Blut in einem Tiegel einer starken Hitze aus, so wird es weich, fängt an sich stark aufzublähen, dabei eine Menge gefärbte stinkende Dämpfe ausstoßend und den Geruch nach Ammoniak verbreitend, und endlich entzündet sich der Rauch mit einer hellen Flamme. Die Masse sinkt zusammen und ein Geruch nach Blausäure (oder Cyan) wird bemerklich, wobei das Blut gänzlich verkohlt und sich eine röthliche Flamme auf der Oberfläche, nebst dem Geruch nach phosphoriger Säure, einstellt. Zuletzt bleibt ein geringer Rückstand, dessen Theilchen eine schwarze Farbe besitzen, vom Magnet gezogen werden und Eisen enthalten. Wurzer fand auch in der Asche des Bluts Manganoxyd, Sarzeau im Ochsenblut Kupfer und Ficinus im Menschenblut kleine Mengen von Silber und Blei, ohne Zweifel wohl daher rührend, daß solchen Individuen zuvor aufgelöstes Blei oder Silber gereicht worden war. So wie das Blut sich außer dem Körper befindet, so sondert sich der darin befindliche Faserstoff ab, das Gerinnen des Bluts bewirkend. Dieses Gerinnen erfolgt, die Luft trete hinzu oder nicht, das Blut werde in seiner vorigen Wärme erhalten oder man lasse es erkalten, man bewege es oder lasse es ruhig. Beim Gerinnen des Bluts in der Ruhe setzen sich die Kügelchen des Blutroths in den sich abscheidenden Faserstoff und bilden so den dunkelrothen Blutkuchen oder die Placenta, der in der sich vom Blutkuchen scheidenden gelbweißlichen Flüssigkeit, dem Blutwasser, Serum, schwimmt. Schüttelt man das Blut aber, so wie es aus den Adern tritt, an-

Digitized by Google

haltend, so erfolgt die Scheidung in den Blutkuchen und in Serum nicht mehr, sondern es geht vielmehr, selbst wenn nur geringe Wärme einwirkt, in eine schmierige stinkende Masse über. Das flüssige Blut läßt sich in jedem Verhältnisse mit Wasser mischen. Die ätzenden Alkalien bringen dasselbe nicht zum Gerinnen, sondern machen es vielmehr flüssiger; dieselbe Wirkung bringen die alkalischen Neutralsalze hervor; die meisten Metallsalze aber bewirken das Gerinnen des Bluts, eben so die konzentrirten Säuren, der Alkohol und das Kreosot.

Das Serum ist eine durchaus gleichmäßig gemischte, klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die sich wie das Blut schlüpfrig anfühlt, jedoch ist seine Consistenz weit geringer; es färbt den Veilchensaft grün und seine Menge beträgt im Durchschnitte das Dreifache vom Blutkuchen. Setzt man das Blutwasser einer Temperatur von 75° aus, so gerinnt es; dasselbe erfolgt, wenn man kochendes Wasser mit demselben vermischt. Verdünnt man das Blutwasser mit 6 Theilen kalten Wassers, so gerinnt es in der Wärme nicht mehr. Der geronnene Antheil des Blutwassers verhält sich wie Eiweißstoff (S. 320); wird derselbe in kleine Stücke zerschnitten, so fließt eine Feuchtigkeit aus, die braun ist, stark alkalisch reagirt und durch Vermittlung des Alkalis noch einen Theil Eiweißstoff gelöst hält, beim Erkalten gallertartig gesteht, ohne daß sie jedoch Thierleim enthält. Das Alkali, welches im Blutwasser aufgelöst ist, ist Natrum. Nach Lecanu's Analyse des Blutwassers (s. Berz. Jahresb. 12. S. 314) enthält dasselbe folgende Bestandtheile: Wasser, Eiweiß, Eiweiß verbunden mit Natrum, Fett, Kochsalz, Digestivsalz, kohlens., phosphors. und schwefels. Natrum, kohlensaure Kalk- und Bittererde, phosphorsaure Kalk-Talkerde und wenig Eisenoxyd, nebst thierischem, sowohl in Wasser als Alkohol löslichem Stoff. Ältere Untersuchungen über die Bestandtheile des Blutwassers führen auch Schwefel als Bestandtheile desselben mit auf (Klapr. chem. Wörterb. 1. S. 462). Der Blutkuchen, welcher in dem Wasser schwimmt, bietet mannigfaltige Verschiedenheiten in Ansehung der Consistenz dar. Zuweilen ist er weich, wie eine Gallerte, zuweilen ist er mehr lederartig. Bleibt er im Blutwasser bei warmer Temperatur liegen, so erweicht er sich, verliert seine Farbe und geht in Fäulniß über. Trocknet man ihn aber in der Wärme aus, so erleidet er keine Veränderung weiter. Durch Waschen des Blutkuchens mit kaltem Wasser, bis dieses farblos abläuft, läßt sich der Blutkuchen in 2 nähere Bestandtheile zerlegen: in den faserigen oder fadenförmigen Bestandtheil des Blutes, den Faserstoff, und in den rothfärbenden, das Blutroth.

Der Faserstoff, den man auch durch Ausziehen des verkleinerten Muskelfleisches erst mit kaltem, dann mit kochendem Wasser erhalten kann, oder auch durchs Auswaschen der aus geschlagenem Blut niedergefallenen Fasern, bis sie ihre rothe Farbe verloren haben, ist im festen Zustande Hauptbestandtheil der Muskeln, kommt auch in großer Menge im Blute vor und ist ein eben so allgemein verbreiteter Bestandtheil der thierischen Stoffe, wie die Pflanzenfaser im Pflanzenreich. Durch Behandeln des Faserstoffs mit Alkohol und Äther werden sodann noch die letzten Reste von Fleischextract, Fett u. s. w.

Digitized by Google

daraus entfernt. Der auf diese Weise trocken dargestellte Faserstoff ist halbdurchsichtig, gelblich, spröde, im feuchten Zustande schmutzigweiß, elastisch, in Fäden ziehbar, schwerer als Wasser, geschmack- und geruchlos. Bringt man den getrockneten Faserstoff in Wasser zurück, so quillt er auf und nimmt unter Absorption desselben wieder die Eigenschaften des feuchten an. In kaltem und heißem Wasser ist er unlöslich, schrumpft beim anhaltenden Kochen mit demselben zusammen, erhärtet und zerfällt zuletzt bei dem geringsten Druck; zugleich wird die Flüssigkeit unklar und enthält sodann eine neugebildete, dem Osmazom ähnliche Substanz aufgelöst. Der flüssige Faserstoff des Bluts gerinnt außerhalb des lebenden thierischen Körpers von selbst. Der geronnene Faserstoff zersetzt bei der bloßen Berührung das Wasserstoffhyperoxyd (oxydirte Wasser) schnell, ohne sich dabei zu verändern, und unterscheidet sich dadurch von geronnenem Eiweiß, das dieses Verhalten nicht hat. Durch Wärme erleidet er nicht eher eine Veränderung, als bis er zersetzt wird, wobei er schmilzt und sich aufbläht, bei welcher Zersetzung Entzündung und Verbrennung mit leuchtender, rußender Flamme erfolgt. Die Produkte der trocknen Destillation sind die eines stickstoffhaltigen Körpers. Die schwer einzuäschernde Kohle beträgt ½ Procent und besteht fast nur aus phosphorsaurer Kalkerde und geringen Spuren von Eisen. In feuchter Gestalt der Luft ausgesetzt geht er in Fäulniß über; unter Wasser erfolgt solche sehr schnell. Kreosot schützt den Faserstoff vor Fäulniß. Die Säuren wirken eigenthümlich auf ihn ein, ihn in eine Gallerte verwandelnd, aus welcher durch Wasser eine saure Verbindung ausgeschieden wird — zusammengeschrumpfte Gallerte — welche in Wasser unauflöslich ist, da hingegen die nach Entfernung der überschüssigen Säure bleibende, neutrale Verbindung auflöslich ist, aus welcher Auflösung wieder Säure die saure Verbindung fällt. Mit Salzsäure gibt er eine blaue Auflösung. Ähnlich wie zu den Säuren ist das Verhalten zu den Alkalien, mit dem Unterschiede, daß er selbst in einer sehr schwachen Lauge gelatinirt und bei gelinder Wärme sich darin auflöst. Das Kali wird dabei vollkommen neutralisirt und aus der Auflösung dieser neutralen Verbindung fällen die Säuren den unveränderten Faserstoff und mehrere Metallsalze eine Verbindung dieses Stoffs mit dem Metalloxyde. Gerbstoff fällt den Faserstoff sowohl aus der Auflösung in Säuren, als in Alkalien. Der Faserstoff ist übrigens dem geronnenen wasserhaltigen Eiweiß sowohl in seinen Eigenschaften, als auch in seiner Zusammensetzung dem Eiweißstoff sehr ähnlich. Er besteht aus **53,36** Kohlenst., **7,62** Wasserst., **19,03** Stickstoff und **19,69** Sauerstoff.

Der zweite Bestandtheil des Blutkuchens, das **Blutroth** (Cruor) macht die Hauptmasse des Blutkuchens der höheren Thierklassen aus und wird erhalten, wenn man das Auswaschwasser des Blutkuchens bei gelinder Wärme (unter 50°) verdunstet. **Engelhart** löst das noch feuchte Blutroth in 50 Theilen und mehr Wasser auf, erhitzt die Auflösung vorsichtig bis auf 62,5°, wobei das gerinnende Blutroth sich von dem Serum trennt und durch Auswaschen des Coagulums mit Wasser gereinigt wird, was aber

Digitized by Google

noch Eiweiß, Fett u. ſ. w. enthält. Gmelin kocht von Faſerſtoff durch Schlagen befreites friſches oder zum Theil verdunſtetes Blut wiederholt mit Alkohol von 0,84 ſpec. Gew.; die letzten filtrirten Auszüge laſſen dann beim langſamen Verdunſten das Blutroth fallen, welches auf einem Filter zu ſammeln iſt.

Lecanu (Ann. de Ch. et Ph. XLVI. 1) hält das auf die beſchriebene Weiſe dargeſtellte Blutroth für eine chemiſche Verbindung einer eigenen gefärbten Materie, die er Globuline nennt, mit Eiweißſtoff. Dieſer Verbindung hat er den Namen Hematoſin ertheilt. Zur Darſtellung des Globulins verdünnt er das von geronnenem Faſerſtoff befreite Blut mit 4 bis 5 Theilen Waſſers, ſetzt zur Fällung des Eiweißſtoffes Bleieſſig in geringem Überſchuß zu, entfernt die Flüſſigkeit vom Niederſchlag, ſchlägt aus derſelben das überſchüſſige Bleioxyd mit Glauberſalzauflöſung nieder, filtrirt nach einiger Zeit und fällt nun aus der ſchön rothen Flüſſigkeit mittelſt Salzſäure den Farbſtoff. Der mit Salzſäure verbundene Farbſtoff, aus welchem der Niederſchlag beſteht, wird mit Waſſer gut ausgewaſchen, gepreßt, im Waſſerbad vollſtändig ausgetrocknet, und zu wiederholtenmalen mit Alkohol ausgekocht. Aus dieſer Auflöſung des ſalzſauren Farbſtoffs wird nun durch Ätzammoniak, von welchem ſo viel hinzuzuſetzen iſt, daß die Salzſäure eben geſättigt wird, der reine Farbſtoff, das Globulin, niedergeſchlagen, mit Waſſer ausgewaſchen und getrocknet. Berzelius (Jahresber. 11. S. 317) fügt zu dieſer Darſtellungsweiſe des reinen Blutroths die Anmerkung hinzu, daß aus derſelben das Reſultat zu entnehmen ſey, daß, gleich wie der Farbſtoff ſelbſt in kochendem Alkohol löslich iſt, wie L. Gmelin zuerſt nachgewieſen hat, auch ſeine Verbindung mit Salzſäure und vielleicht auch die mit andern Säuren in kochendheißem Alkohol löslich iſt und ſich auf dieſe Weiſe von Eiweiß, ſeinem faſt ſteten Begleiter, reinigen läßt. Allein es folgt aus dieſen Verſuchen nicht, daß eine chemiſche Verbindung zwiſchen einem färbenden Stoff und Eiweiß ſtattfinde, die eine Umkleidung der Blutkügelchen bilde, und der neue Name Globulin iſt überflüſſig. Auch ſtimmen alle von Lecanu dem Globulin beigelegten Eigenſchaften mit jenen dem gewöhnlichen Blutfarbſtoff zugeſchriebenen überein, nur daß es ſeine urſprünglichen Charaktere nicht ſo gut beibehalten hat, wie der mit Alkohol ohne Salzſäure gereinigte Farbſtoff.

Das reine Blutroth iſt nach der verſchiedenen Darſtellung eine dunkelbraunrothe oder ſchwarze, an dünnen Stellen granatrothe, durchſcheinende, geruch- und geſchmackloſe Maſſe, von muſchligem Bruch. Das nicht coagulirte unreine Blutroth iſt in kaltem Waſſer zu einer dunkelbraunen, concentrirt undurchſichtigen, ſchwach nach Blut riechenden und fade, eckelhaft ſalzig ſchmeckenden Flüſſigkeit leicht löslich, aus welcher Auflöſung es beim Verdampfen bei einer Wärme, die nicht über 80° gehen darf, unverändert erhalten wird. Das reine, nach Gmelin's Angabe dargeſtellte Blutroth iſt aber in Waſſer unlöslich, löſt ſich aber in Alkohol mit dunkelrother Farbe. Säuren erhöhen die rothe Farbe der alkoholiſchen Löſung unter theilweiſer

Digitized by Google

Fällung. In reinen Alkalien ist das reine Blutroth leicht mit braunrother oder hochrother Farbe löslich; die alkalische Lösung gerinnt zwar nicht beim Erwärmen, wird aber durch Säuren und Gallustinktur gefällt. Die wässerige Lösung des (unreinen) Blutroths gerinnt in der Hitze, selbst in sehr verdünntem Zustande, und beim Zusatz von Alkohol, und das coagulirte Blutroth ist nun weder in Wasser noch Alkohol auflöslich. Im übrigen verhält sich der coagulirte Farbstoff wie der Faserstoff zu den Säuren, namentlich zu der Essigsäure und zu den Alkalien, wie er auch eine gleiche Zusammensetzung mit diesem hat, nur daß er mehr Asche hinterläßt und diese stark eisenhaltig ist. Das Sauerstoffgas färbt die Blutrothauflösung hellroth; auch Ammoniakgas erhöht ihre Farbe, Wasserstoffgas verdunkelt sie dagegen. Die Lösung des unreinen Blutroths wird durch Schwefelwasserstoffgas olivengrün gefärbt, die alkoholische Lösung des reinen Blutroths erleidet aber von diesem Reagens keine Veränderung; der Farbstoff wird dagegen durch Alaun und kohlensaures Kali völlig ausgefällt. Gallustinktur fällt die Auflösung braunroth, Kaliumeisencyanür und Bleizucker erzeugen darin keinen Präcipitat. Bleiessig fällt sie nach Berzelius; nach Lecanu (s. oben) wird durch denselben aus der unreinen Blutrothauflösung das Eiweiß gefällt, der Farbstoff bleibt aber aufgelöst; dies hat jedoch nach Berzelius darin seinen Grund, daß die Flüssigkeit zuletzt so reich an freier Essigsäure wird, daß kein weiterer Niederschlag mehr erfolgen kann. Mit Eichenrindenaufguß getränktes Zeug wird vom Blutroth schön und dauerhaft roth gefärbt. Mit den Metallsalzen gibt der rothe Farbstoff ähnliche Verbindungen, wie das Eiweiß; sie sind aber braun und, ist das Metalloxydsalz richtig abgeschieden, so lösen sie sich wieder mit rother Farbe im Waschwasser auf, werden aber bei Zusatz von mehr Metallsalz gefällt. Sie sind ebenfalls in Essigsäure und in Alkalien löslich. Hühnefeld (J. f. pr. Ch. VIII. S. 547) erhielt eine reine Blutrothlösung, als er den zerschnittenen und etwas zerquetschten Cruor mit Wasser abspühlte, durch die Poren des Tuchs preßte und mit Äther schüttelte. Der Cruor vertheilt sich damit zu einer rothen, dicklichen, aber nicht geronnenen Flüssigkeit. Gießt man das Klare von dem Bodensatz ab, so erscheint die reine ätherische Blutrothlösung unter dem Mikroskop völlig homogen; nach längerem Stehen fällt etwas hellkirschrothes, halbgeronnenes Blutroth nieder, erst pulvrig, später fasrig-flockig; nach und nach gerinnt das ganze Blutroth und erstarrt mit einem Antheil Äther gallertartig, während etwas blaßrothgefärbter Äther darüber steht. Das so ausgeschiedene Blutroth ist roth, gallertartig, noch zum Theil in Wasser löslich, also nur halbgeronnen, was sich auch unter dem Mikroskop wahrnehmen läßt. Die ätherische Blutrothlösung gerinnt durch Erhitzen und durch Alkohol, wird von kohlensaurem Natrum höher roth gefärbt, von Essigsäure und Phosphorsäure nicht coagulirt, aber röthlichbraun gefärbt, von Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure augenblicklich coagulirt und mit bräunlicher Holzfarbe vollständig niedergeschlagen. Chlorgas entfärbt die Lösung und die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit enthält das Eisen. Das Blutroth bläht sich im offnen Feuer auf, entflammt sich und gibt einge-

Digitized by Google

äschert eine gelbrothe Asche, die aus Eisenoxyd, phosphorsaurem Eisenoxyd, phosphorsaurer Kalkerde, Kochsalz ꝛc. besteht. Das Eisen, welches sich im Blut befindet, ist fast ausschließlich nur in dem rothen Farbstoff zu finden. Er enthält circa 7 PC. Eisen. Wie Berzelius gezeigt hat, kann man weder durch Kochen mit Säuren, noch durch Blutlauge, Galläpfeltinktur, noch alle die Substanzen, welche sich mit kräftiger Verwandtschaft des Eisenoxyds bemächtigen oder mit äußerst empfindlicher Reaktion seine Gegenwart entdecken, weder aus dem Farbstoff, noch aus seiner Kohle das Eisen ausziehen oder darin seine Gegenwart erkennen. Wenn man aber nach Engelhart (Kastn. Archiv. VI. 337) zu einer Auflösung des Farbstoffs in Wasser oder zu einem Gemisch von coagulirtem, getrocknetem und gepulvertem Farbstoff mit Wasser entweder Chlorwasser mischt oder Chlorgas durchströmen läßt, so verliert der Farbstoff seine Farbe, und wenn er aufgelöst war, so coagulirt er, oder, wenn er in Wasser aufgeschwemmt war, schwillt er geléeartig auf und wird in Wasser unauflöslich. In der Auflösung befindet sich jetzt der ganze Gehalt des Farbstoffs an Eisen nebst Calcium, Magnesium und Phosphor oxydirt oder mit Chlor verbunden, und diese verschiedenen Substanzen können nun nach dem Filtriren auf gewöhnliche Weise abgeschieden werden. Berzelius hält es daher für wahrscheinlich, daß das Eisen im Blutroth im metallischen Zustande vorkomme und mit Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so wie mit kleinen Mengen von Phosphor, Calcium und Magnium organisch verbunden sey, und daß sich beim Einäschern des Blutroths dessen Bestandtheile oxydiren und Phosphorsäure, Kalkerde, Bittererde und Eisenoxyd bilden. Für die metallische Anwesenheit des Eisens im Blutroth scheint auch der Umstand zu sprechen, daß es aus demselben durch eine Substanz ausgeschieden wird, die zum Oxyd keine Verwandtschaft hat, die sich aber mit großer Begierde mit den Metallen in ihrem nicht oxydirten Zustande vereinigt. Nach Rose läßt sich aus der chlorhaltigen Flüssigkeit, die auf den Farbstoff wirkte, das Eisen mit Ammoniak niederschlagen; filtrirt man sie aber nicht, sondern setzt Ammoniak im Überschuß zu, so löst sich wieder Alles zusammen zu einer dunkelrothen Farbe auf und es wird kein Eisenoxyd abgeschieden. Eiweiß und Faserstoff lösen Eisenoxyd und Eisenoxydul auf welches nach obigen Erfahrungen auch bei Überschuß von Alkali geschieht, und diese Auflösung gibt mit Gallustinktur und mit Schwefelammonium keine Reaktion auf Eisen. Man könnte demnach annehmen, das Eisen sey doch im Blutroth als Oxyd vorhanden; allein dieser Annahme steht die Ungleichheit im Verhalten entgegen, die sich zeigt, wenn der Farbstoff aus seiner Auflösung durch Chlor oder durch Salzsäure gefällt wird. Im letztern Fall schlägt sich, wie wir oben gesehen haben, der Farbstoff mit Salzsäure verbunden nieder und sein Eisengehalt bleibt in der darüberstehenden Flüssigkeit nicht zurück. In der gefällten Verbindung ist der Farbstoff gegen die Säure Basis, und wäre das Eisen darin in oxydirter Form enthalten, so müßte man erwarten, daß die Säure dasselbe vorzugsweise ausziehen würde. Wird dagegen zur Fällung Chlor angewendet, welches nicht die Eigenschaft, sich mit Eisenoxyd zu verbinden, be-

Digitized by Google

sitzt, welches sich aber leicht mit dem metallischen Eisen verbindet, so bleibt, wie schon oben bemerkt worden ist, Eisenchlorid in der Flüssigkeit und es schlägt sich ein farbloser organischer Körper in Verbindung mit Chlor oder Salzsäure nieder. —

Sanson (Journ. de Pharm. Août 1835. 420) glaubte in dem Blut vier Farbstoffe gefunden zu haben, einen gelben, einen blauen, einen rothen und einen braunen, von denen der letzte jedoch als ein künstliches Erzeugniß erscheint. Der gelbe Farbstoff ist schwer rein darzustellen, da er sich gerne mit andern Substanzen verbindet; er ist löslich in Wasser, Alkohol, Äther und fetten Ölen und scheint dem gelben Farbstoff der Galle analog zu seyn. Der blaue Farbstoff ist im reinsten Zustande in kaltem Alkohol, Äther und Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol etwas löslich, daraus aber beim Erkalten niederfallend. Die heiße Auflösung ist himmelblau. Er wird dargestellt, wenn man das Blut mit Bleiessig fällt, den Niederschlag auswäscht und trocknet, hierauf mit kochendem Alkohol von 0,83 behandelt, der den Farbstoff auszieht. Die ersten Flüssigkeiten trüben sich beim Erkalten, Fett absetzend, welches den blauen Stoff mit sich reißt; die spätern Auszüge enthalten aber den Farbstoff rein, der nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibt. Mit Äther scheidet man davon das Fett ab, so wie durch Erhitzen mit Alkohol bis + 10°, welcher ihn dabei nicht auflöst. — Der rothe Farbstoff wird erhalten, wenn dem getrockneten Blut durch Kochen mit Alkohol von 50 PC. zuerst die Salze und der Extractivstoff, dann mit 90 PCentigem das Fett und der blaue Farbstoff entzogen werden, worauf man den Rückstand nach vorherigem Trocknen zerreibt und portionenweise in Vitriolöl auflöst, um Erhitzung zu vermeiden. Die Auflösung schüttet man dann in kaltes Wasser, wo dieselbe coagulirt und die Säure von dem Wasser aufgelöst wird, bringt das Ganze auf ein Filtrum und gießt so lange Wasser nach, bis es anfängt, roth gefärbt durchzulaufen, ein Zeichen, daß die überschüssige Säure ausgezogen ist und das neutrale schwefelsaure Blutroth sich aufzulösen anfängt. Das Coagulum legt man jetzt auf Löschpapier, welches die Feuchtigkeit einzieht, macerirt es hierauf mit 90procentigem Alkohol 24 Stunden lang, gießt die dunkel rosenrothe Auflösung ab und wiederholt das Digeriren mit Alkohol noch so lange, als sich dieser hinlänglich stark färbt. Diese Lösungen werden genau mit Ammoniak gesättigt, der Alkohol abdestillirt und das Übrige im Wasserbade eingetrocknet, dem Rückstand hierauf zuerst mit Wasser das schwefelsaure Ammoniak entzogen und dann durch Digestion mit Alkohol der Farbstoff aufgelöst, wobei eine braune pulverförmige Substanz ungelöst zurückbleibt, welche nach Sanson der braune Farbstoff ist. Die alkoholische Auflösung hinterläßt beim Verdunsten den rothen Farbstoff, den man von einem Antheil damit verbundenem braunem Farbstoff durch Auflösen in verdünnter Salzsäure, welche letzteren ungelöst läßt, befreit und aus der Auflösung den reinen Farbstoff durch Ammoniak, in Gestalt von durchscheinenden, lebhaft rothen Flocken ausfällt. Aus dem mit kaltem Alkohol behandelten sauren Blut erhält man mehr Farbstoff, wenn es mit Alkohol gekocht wird, der sich dabei anfangs

Digitized by Google

purpur und hierauf nach und nach braun färbt. Werden die Alkohollösungen vermischt, destillirt und auf eben angeführte Weise behandelt, so erhält man mehr Farbstoff und eine größere Portion des braunen ungelöst. Der so erhaltene rothe Farbstoff ist unlöslich in Wasser, in Alkohol und Äther aber in allen Verhältnissen auflöslich; er löst sich aber in Wasser auf mit blutrother Farbe, wenn dieses ein wenig freies oder kohlensaures oder borarsaures Alkali enthält. Seine saure Auflösung wird durch Chlor, Galläpfeltinktur und Blutlaugensalz nicht gefällt.

Der gelbe, blaue und rothe Farbstoff werden durch Chlor entfärbt und in den entfärbten Flüssigkeiten läßt sich nach Sanson kein Eisengehalt auffinden, der blos in der Asche enthalten seyn soll, die nach dem Verbrennen des braunen Farbstoffs zurückbleibt. Den braunen Farbstoff betrachtet Sanson als ein Produkt, hervorgebracht durch die zerstörende Einwirkung der Säure; denn er ist von derselben Beschaffenheit, als diejenige Substanz, in welche der rothe Farbstoff durch Vitriolsäure in der Hitze verwandelt wird. Von O'Shaugnessy wird als eine neue Substanz des Bluts, die er Subrubrin nennt, der Niederschlag beschrieben, welcher erhalten wird, wenn man das gepreßte Coagulum des Bluts mit heißem Alkohol behandelt, aus dem sich dann beim Erkalten ein fleischrother Farbstoff, Fett und wahrscheinlich etwas Eiweiß absetzt.

Die Umwandlung des venösen Bluts in arterielles erfolgt bei dem Kreislauf des Bluts durch die Gefäße der Lunge; auch außerhalb des Körpers wird das Blut ebenfalls an den Berührungsstellen mit der atmosphärischen Luft oder mit Sauerstoffgas hellroth, dabei letzteres absorbirend, so daß es für entschieden anzunehmen ist, daß die durch den Sauerstoff hervorgebrachte Veränderung die Ursache der Farbenverwandlung ist. Da sich beim Athmen Kohlensäure, und zwar um so mehr aus den Lungen entwickelt, je weniger die Luft bereits Kohlensäure enthält, so muß das arterielle Blut und insbesondere das arterielle Blutroth desselben weniger Kohlenstoff enthalten, als das venöse Blut oder venöse Blutroth, indem diesem, durch die Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft und Bildung von Kohlensäure, Kohlenstoff entzogen wird. Der arterielle Blutkuchen und somit das gesammte Arterienblut ist zugleich reicher an Faserstoff, als das Blut der Venen. Zugleich entstehen bei der Bildung der Kohlens., die unter bedeutender Wärmeentwicklung erfolgt, durch Verbindung des Sauerstoffs mit den Elementen einiger anderer näherer Bestandtheile des Bluts, unter Ausscheidung von etwas Stickgas, andere zum Leben nöthige oder zur Ab- und Aussonderung bestimmte Verbindungen, wobei eine verschiedene Menge Wasser der venösen Blutflüssigkeit mit einigen organischen und fremdartigen, zufällig dem Blut beigemischten verdampfbaren Materien durch die beständig frei werdende Wärme, durch die Entwicklung der Gase beim Ausathmen und wahrscheinlich auch durch die beständige Wimpernbewegung des Lungengewebes verdunstet. Das Venenblut enthält nach den Untersuchung Lecanu's außer Wasser und den geringen Mengen soge-

Digitized by Google

nannten Extractivſtoffe: Sauerſtoffgas, Stickgas, Kohlenſäuregas, Chlorſalze, Kali- und Natrumſalze, Kalk- und Bittererdeſalze, milchſaures Natrum, 2 ſeifenartige Verbindungen, phosphorhaltiges Fett, freie Fettſäuren, Faſerſtoff, Eiweiß, gelben Farbſtoff, rothen Farbſtoff. Letzterer enthält circa 7 PC. Eiſen, macht aber (bei geſunden Menſchen) ſelbſt nicht über ½ PC. der ganzen Blutmaſſe aus. Der Blutkuchen, beſtehend aus Faſerſtoff, Farbſtoff und Eiweiß, iſt als genauer Repräſentant der Zuſammenſetzung der Blutkügelchen anzuſehen. Im Mittel enthält das Venenblut geſunder Menſchen **869,1547** Waſſer, **67,8040** Eiweiß und **10,9800** an Gaſen, Fetten, Salzen u. ſ. w.; die Blutkügelchen dagegen enthalten **2,9480** Faſerſtoff, **2,2700** Farbſtoff und **125,6273** Eiweiß. Das Verhältniß der Blutkügelchen zum Eiweiß variirt nach Alter, Geſchlecht und Temperament. Im Arterienblut ſcheint weniger Waſſer, mehr Blutkügelchen und im Verhältniß mehr freier Sauerſtoff (gegen die freie Kohlenſäure gehalten) vorhanden zu ſeyn, als im Venenblut. Neuerlich hat Ambroſiani den Zucker im Blute Diabetiſcher nachgewieſen. So fand auch Prevoſt, daß ſich, wenn einem Thiere die Nieren weggeſchnitten werden, ohne daß das Thier dadurch getödet wird, nach einigen Tagen im Blute Harnſtoff findet.

Die Umänderung des venöſen Bluts in arterielles erfolgt aber auch auf eine andere Weiſe, ohne daß Sauerſtoff einwirkt. Es verändern nehmlich nach Steveus (Berzel. Jahresb. 13. S. 370) alle löslichen Salze, mit Alkali und alkaliſcher Erde zur Baſis, wenn ſie mit venöſem Blut vermiſcht werden, augenblicklich ſeine Farbe in die des arteriellen. Nimmt man einen ſchwarz gewordenen Blutkuchen und legt ihn in eine Auflöſung von Kochſalz, ſo röthet er ſich ſogleich, und ſpühlt man die Salzauflöſung in reinem Waſſer ab, ſo wird er wieder ſchwarz. Miſcht man ein lösliches Salz, oder ſelbſt eine ſtarke Kochſalzauflöſung, zu venöſem Blut, ſo wird es roth, wie arterielles, und zwar ſo ſchnell, daß keine chemiſche Veränderung damit vorgehen konnte, wie auch aus dem Wiedererſcheinen der dunklen Farbe bei Verminderung der Menge des Salzes oder der Wegnahme deſſelben zu erſehen iſt. War das Blut durch Mineralſäuren geſchwärzt, ſo wird die Farbe nicht wieder durch Kochſalz hergeſtellt. Rotzius fand, daß dieſe Erſcheinung auch in den Venen bei lebenden Thieren, die eine hinreichend große Quantität Kochſalz bekommen haben, ſtatt finde. Aus dieſer Thatſache wird es wahrſcheinlich, daß die Farbenveränderung im Blut eigentlich nur eine Folge der Veränderung im Aggregatzuſtand des Farbſtoffs iſt, die ſowohl durch eine Veränderung in der Flüſſigkeit, worin die rothen Kügelchen aufgeſchlämmt enthalten ſind, als auch durch eine, durch Einwirkung des Sauerſtoffs bewirkte chemiſche Veränderung in ihrer Zuſammenſetzung hervorgebracht werden kann. Hegewiſch (Berz. Jahresb. 15. S. 451) hat gefunden, daß der mit venöſem Blut vermiſchte Zucker dieſelbe Eigenſchaft habe, wie einige neutrale Salze, die hochrothe Farbe nehmlich des arteriellen Bluts wieder herzuſtellen. Ein milchweißes Blut, von einem Manne bei einem Aderlaß erhalten, wurde von Lecanu unterſucht; Fibrin und Farbeſtoff waren beinahe völlig darin abweſend.

Digitized by Google

Um Blutflecken von andern rothen Flecken, sowohl auf Stahl als auf Leinwand, zu unterscheiden, hat Orfila (Journ. de Ch. med. III. 363) eine ausführliche Untersuchung angestellt. Ein Blutflecken auf Stahl ist hellroth, von mehr Blut dunkelroth oder braun. Bei einer Temperatur von + 28 bis 30° löst sich das Blut in Gestalt von Schuppen vom Stahl ab und hinterläßt das Metall rein. Beim Erhitzen in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre geben diese Schuppen Ammoniak, und wird der befleckte Stahl ruhig in destillirtes Wasser gestellt, so senkt sich eine Auflösung vom rothen Farbstoff langsam zu Boden und auf der Stelle des Fleckens bleiben röthliche Fasern von Faserstoff zurück. Wird das obenstehende klare Wasser abgegossen, bevor das Eisen zu rosten anfängt, und die untere concentrirte Auflösung in einem kleinen Glase erhitzt, so coagulirt sie. Chlor färbt dieselbe zuerst grün, dann wird sie davon gebleicht und zuletzt opalisirend. Da aber der Rost bei der Destillation ebenfalls Ammoniak entwickelt, so läßt sich aus dem bloßen Auftreten von Ammoniak nichts schließen. Blutflecken auf Zeugen werden ausgeschnitten und in destillirtes Wasser gehängt. Der Farbstoff löst sich auf und fließt zu Boden; auf dem Zeuge bleiben Fasern von Faserstoff, die sich mit dem Nagel leicht ablösen. Ist aber der Blutflecken durch Einsaugung entstanden, so enthält er selten Faserstoff; man hat dann nur die Auflösung des Farbstoffs zu untersuchen. Die Angabe Raspail's, daß mit Krapp gefärbtes Eiweiß rothe Flecken gäbe, welche sich gerade so, wie Blutflecken, verhielten, fand Orfila nicht bestättigt; die Flecken des Krapps lassen den größten Theil des Eiweißes auf dem Fleck zurück und dieser läßt sich nicht farblos waschen, wie der Faserstoff, und die Farbe in dem Aufgelösten zeigt ganz andere Verhältnisse, wie die Farbe von aufgelöstem Cruor.

Sapo. Seife.

Die Seifen sind im Allgemeinen Verbindungen der fettigen Substanzen mit einem Alkali in bestimmten Verhältnissen, welche sich in reinem Wasser auflösen, damit schäumen und fettige, so wie andere Unreinigkeiten aus mehreren Zeugen hinwegnehmen. Außer den Alkalien sind auch die alkalischen Erden, eigentlichen Erden und Metalloxyde fähig, seifenartige Verbindungen einzugehen, die aber im Wasser theils schwerauflöslich, theils ganz unauflöslich sind. Nach Verschiedenheit der Fettigkeiten unterscheidet man Talgseifen und Ölseifen; in Ansehung der Consistenz theilt man die Seifen ein in harte und weiche, letztere werden auch Schmierseifen oder Leimseifen genannt. Diese Schmierseifen trocknen an der Luft nie ganz aus, sondern, wenn sie durch künstliche Erwärmung ausgetrocknet sind, ziehen sie an der Luft wieder Feuchtigkeit an und gehen in ihren vorigen schmierigen Zustand zurück. Nur diejenigen Seifen sind hart, welche das Natrum zur Grundlage haben; dagegen alle Kali- und Ammoniakseifen stets schmierig erscheinen. Die letztern werden als äußerliches Arzneimittel unter dem Namen flüchtige Salbe angewendet. Aber auch nicht alle Natrumseifen sind fest, sondern nur die mit dem Öli-

Digitized by Google

venöl, Mandelöl, Senföl und einigen conſiſtentern thieriſchen Fetten gebilden; die übrigen bleiben weich oder ſchmierig. Nach Colin kann man jedoch mit allen Ölen, ſelbſt mit dem Leinöl, feſte Natrumſeifen erhalten, wenn man daraus zuerſt Kalk- oder Kaliſeife darſtellt und dieſe dann durch doppelte Zerſetzung mittelſt eines Natrumſalzes zerſetzt. — Daß der Proceß der Seifenbildung oder Saponification auf der Entſtehung von fettſauren Salzen beruht, die ſich bei Einwirkung der Baſen auf die Fette und fettſauren Öle bilden, iſt bereits oben bei dem Artikel fette Öle S. 113. gezeigt worden. Es laſſen ſich nämlich die Fette und fetten Öle anſehen als aus Elain, Stearin und Margarin beſtehend, die durch Einwirkung der Alkalien mittelſt disponirender Verwandtſchaft und unter Aufnahme von Waſſer (eigentlich von Waſſerſtoff und Sauerſtoff) ſich in Säuren und Glycerin verwandeln, oder man kann die Öle und Fette auch als Verbindungen von ölſaurem, talgſaurem und margarinſaurem Glycerin betrachten, die in Berührung mit Baſen ihre Säuren an dieſe abgeben und damit Seifen bilden, während das in Freiheit geſetzte Glycerin von dem Waſſer der Alkalilöſung aufgenommen wird. Die gewöhnlichen Seifen müſſen wir demnach als Miſchungen von fettſauren Salzen betrachten, deren Verhältniſſe durch die relativen Verhältniſſe der zwei oder drei Säuren, in welchen dieſe aus dem angewandten Fett gebildet werden können, beſtimmt werden. Es iſt daher anzunehmen, daß die aus vegetabiliſchem Öl gebildeten Seifen zum größten Theil aus ölſaurem Alkali oder einer andern Baſis beſtehen, wogegen die aus den feſten Fetten gebildeten Seifen größtentheils aus talg- oder margarinſaurem Alkali gebildet ſind. Die Conſiſtenz der Seife hängt aber nicht blos von der Beſchaffenheit der fetten Subſtanz, ſondern, wie ſchon erwähnt worden, auch von der Beſchaffenheit der alkaliſchen Baſis ab. Das fettſaure Kali und Ammoniak iſt leicht auflöslich und zieht das Waſſer aus der Atmoſphäre an, während das fettſaure Natrum ſchwerer in Waſſer löslich iſt und kein Waſſer aus der Atmoſphäre aufnimmt.

Die Fette und Öle verſeifen ſich auch nicht alle mit gleicher Leichtigkeit. Am leichteſten verſeifbar durch Natrum ſind Olivenöl und Mandelöl; dann folgen die thieriſchen Fette; darauf Reps- und Rübſenöl ꝛc. Am ſchwierigſten verſeifbar ſind Rußöl und Leinöl. Die Elaine läßt ſich weit leichter in Seife verwandeln, als die Stearine. Die Verſeifung erfolgt mit Kali leichter, als mit Natrum, ſo wie ſich auch die aus der Kaliſeife durch Salzſäure abgeſchiedenen Fettſäuren mit Natrum leichter als ſonſt zu einer feſtern Seife verbinden.

Die Bereitung der Seifen geſchieht entweder durch unmittelbare Einwirkung der Baſen auf Fette und Öle und kann bei Mandelöl und Olivenöl ſchon in der Kälte ſtattfinden, während bei andern ſchwerer verſeifbaren Fetten Hitze zu Hülfe genommen werden muß; oder durch doppelte Zerſetzung, indem man eine ſchon gebildete Seife mit einem Salze zuſammenbringt, deſſen Baſis zur Baſis der neuen Seife werden ſoll, welche Zerſetzung aber nur dann gelingt, wenn die neu entſtandene Seife ſchwerer auflöslich iſt, als die urſprüngliche.

Digitized by Google

Die officinellen und zum techniſchen Gebrauch dienenden Seifen ſind folgende:

Die Kaliſeife, Sapo kalinus, weiche Seife, Schmierſeife, iſt im reinen Zuſtande ein Gemiſch von öl-, margarin- und talgſaurem Kali in nicht genau zu beſtimmenden (nach der mehr oder weniger feſten oder flüſſigen Beſchaffenheit der dazu verwendeten Fett- und Ölarten jedesmal verſchiedenen) Verhältniſſen mit ungefähr 43 Procent Waſſer, enthält aber gewöhnlich überſchüſſiges Kali, das gleichzeitig mit den fetten Säuren abgeſchiedene Glycerin, dann die Salze aus der Pottaſche nebſt kohlenſ. Kali, welche das Waſſer mit in die Verbindung zieht. Man wendet zur Bereitung der Kaliſeife Hanföl, Rüböl, Leinöl, Fiſchthran, oder gewöhnlicher und vortheilhafter ein Gemenge derſelben (von austrocknenden und flüſſigbleibenden Ölen) oder Talg an, je nach der Jahreszeit und dem Anwendungszweck der Seife. Die zur Bereitung der Seife erforderliche Ätzlauge wird im Großen auf die oben beim Artikel Kali S. 5 beſchriebene Weiſe angefertigt und ſolche dann mit dem Öl oder Fett in einem Keſſel ſo lange im gelinden Sieden erhalten, bis alles Fett in Seife verwandelt worden iſt, was man daran erkennt, daß die Maſſe durchſichtig und gallertartig, wie Tiſchlerleim, erſcheint. Sollte ſich beim Erkalten des Seifenleims noch Fett oder Öl abſondern, ſo muß noch unter fortwährendem Sieden Ätzlauge zugeſetzt werden, bis alles Fett ſaponificirt iſt. Hierauf gießt man die Seifenmaſſe durch Leinwand oder durch ein feines Drathſieb, um ſolche von den Unreinigkeiten zu befreien, die durch das Fett, Talg oder Öl hineingekommen ſind, läßt die in einen Bottig geſeihte Seife einige Zeit ſtehen, bringt ſie dann in den Keſſel zurück und ſetzt das Kochen noch ſo lange fort, bis die Seife durch das Verdampfen des Waſſers die gehörige Conſiſtenz erhalten hat, worauf ſie in Fäſſer oder andere Gefäße ausgeſchöpft und ſo in den Handel oder in Anwendung gebracht wird. Eine reine Kaliſeife kann nur dann erlangt werden, wenn man die aus gereinigtem kohlenſauren Kali dargeſtellte Ätzlauge durch Abdampfen und Kryſtalliſiren von den fremdartigen Salzen möglichſt befreit und mit einem reinen Fett oder Öl zur Seife einkocht. Auch durch Auflöſen in Alkohol kann die ſchon gebildete Seife größtentheils von fremdartigen Salzen befreit werden. Die Kaliſeife hat nach Verſchiedenheit des Öls oder Fetts eine verſchiedene Farbe; ſo geben Rüböl oder Fiſchthran eine gelbe, Hanföl, ſo wie eine Miſchung von Hanf-, Rüb- und Leinöl eine ſchmutzig grüne Seife u. dgl. m. Öfters wird der Schmierſeife, die aus Rüböl allein geſotten iſt und deshalb eine gelbe Farbe beſitzt, Indig zugeſetzt, um die Farbe in grün umzuändern. Will man mit Leinöl allein eine grüne Farbe hervorbringen, ſo geſchieht dies ebenfalls durch einen Zuſatz von Indig und Curcumä. Wendet man angebrannte Fett- und Ölarten oder eine Pottaſchlauge an, die ſehr viel brenzliches Öl enthält, ſo bekommt die Seife eine dunkelbraune Farbe, die man ihr öfters auch abſichtlich durch Zuſatz von etwas Eiſenvitriol und Galläpfelaufguß ertheilt. Die Schmierſeife beſitzt wegen des Gehalts an überſchüſſigem Kali die Eigenſchaft, ſich mit dem Fett und andern organiſchen Subſtanzen zu ver-

Digitized by Google

binden und ſich in dieſer Verbindung von den damit imprägnirten Körpern mit Waſſer wegwaſchen zu laſſen, in höherem Grade, als die Natrumſeife.

Die grüne Thranſeife, wie ſie im Handel vorkommt, iſt als das beſte Mittel zur Heilung der Krätze empfohlen worden (und auch eine aus 16 Th. Rüböl, 8 Th. Leinöl und 6¼ Th. durch Kalk ätzend gemachtem kohlenſ. Kali bereitete weiche Seife kann zu ähnlichem Zweck angewendet werden.) Da aber ihre Anwendung mit bedeutenden Unannehmlichkeiten verbunden iſt, ſo wendete Dr. Handſchuh ſtatt derſelben mit gleichem Erfolg eine aus Schweinefett und Ätzkalilauge bereitete Schmierſeife an. Nach ſeiner Angabe reibt man 2 Theile reines Schweinefett mit 1 Theil Ätzlauge von 1,333 ſpec. Gew. 4 Stunden lang anhaltend und hebt die erhaltene Seife unter dem Namen Sapo unguinosus zum Gebrauch auf. Daum (Rep. n. R. 7. B. S. 410) erhielt auch aus gereinigtem Repsöl eine ſchöne weiße Seife ohne üblen Geruch, die eben ſo brauchbar als Heilmittel, wie zur Reinigung der Wäſche iſt.

Die reine Kaliſeife iſt eine weiße, ſchmierige, ſchlüpfrig zähe Maſſe, die in Waſſer und Alkohol leicht löslich iſt, bei ſtarker Verdünnung der Löſung aber doppelt- oder ſaures talg-, margarin- und ölſaures Kali fallen läßt. In Salzlöſungen und in viel überſchüſſiger Ätzlauge iſt ſie unlöslich und läßt ſich daher durch ſalzhaltiges Waſſer auswaſchen und reinigen. Ihre übrigen Eigenſchaften kommen mit der Natrumſeife überein.

Die Natrumſeife, Sapo natricus, harte Seife, wird in Talgſeife, Sapo sebaceus, und in Ölſeife, Sapo oleaceus, unterſchieden.

Die Talgſeife, gemeine harte Seife, Hausſeife, Sapo domesticus nostras, wird in unſern Seifenſiedereien und in den Haushaltungen von den Frauen bereitet. 100 Theile Talg erfordern zur Seifenbildung eine Ätzlauge, die ungefähr 55 Theile Alkali aufgelöſt enthält. Zur Bereitung der Hausſeife werden auch alle fettige Überreſte, die in der Hauswirthſchaft oft das ganze Jahr über geſammelt werden, angewendet, wohin z. B. Grieſen von Talg und Schmeer, zerbackte Knochen, das von Lichtern abgelaufene Talg ꝛc. gehören. Man bringt die ſtarke Ätzlauge (Feuerlauge, die 18 bis 20 PC. Kali enthält) mit dem Talg in einem kupfernen oder eiſernen Keſſel, der mit einem beweglichen Deckel zu verſchließen iſt, ins Sieden, dieſes unter ſtetem Umrühren der Maſſe mit einem hölzernen Spatel ſo lange unterhaltend, bis der entſtandene Seifenleim die oben bei Darſtellung der Kaliſeife angegebene Beſchaffenheit beſitzt. Dann wird der gebildeten Kaliſeife, um ſie in Natrumſeife umzuändern, nach und nach unter ſtetem Umrühren ſo viel Kochſalz zugeſetzt (welches man das Ausſalzen nennt), daß eine herausgenommene Probe wie gekochter Gries ausſieht und ſich bald daraus eine klare Feuchtigkeit abſondert. Wie viel Kochſalz zum vollkommenen Ausſalzen der Seife erforderlich iſt, muß ſich bei der Arbeit ſelbſt ergeben, da die Quantität deſſelben von der Menge des Kali abhängig iſt, welches die Kalilauge enthält. Auf 100 Theile Talg ſind ungefähr 30 Theile Kochſalz erforderlich. Beim richtigen Verhältniß des zugeſetzten Kochſalzes hebt ſich die

Digitized by Google

Seife vollkommen in die Höhe, und die unter derselben stehende Flüssigkeit erscheint vollkommen klar. Hat man zu viel Kochsalz zugesetzt, so ist die Seifenmasse nicht fein grießig, sondern mehr grobkörnig, in welchem Fall man noch etwas schwache Kalilauge zusetzen und so lange bei verstärktem Kochen kochen muß, bis alles Kochsalz von der Seife getrennt und in die Lauge übergegangen ist. Die ausgesalzene Seifenmasse wird nun noch eine Stunde oder so lange gekocht, bis auf ihrer Oberfläche sich große, zähe, glänzende Blasen bilden und eine mit dem Rührspatel herausgenommene Probe beim Drücken mit dem Finger nicht mehr anhängt, sondern in kleine Stücke zerspringt und keine Feuchtigkeit mehr von sich giebt. Man läßt dann die Seife abkühlen, trennt sie von der Unterlauge, schöpft sie in einen flachen Kasten mit durchlöchertem Boden, welcher mit grober Leinwand bedeckt ist, rührt die Seife mittelst eines Spatels in der Form wohl durcheinander und zerschneidet sie endlich nach völligem Erkalten in Tafeln, die dann an einem luftigen Ort zu trocknen sind. Ist der Seifenleim mit Unreinigkeiten vermengt, so wird er durch einen leinenen Sack oder durch ein feines Drathsieb gegossen. Die erhaltene Seife wird weißer und gewinnt an Consistenz, wenn man sie wieder in den vorher gereinigten Kessel zurückbringt und mit schwacher Kalilauge und Zusatz von Kochsalz nochmals einige Zeit kochen läßt. Hundert Pfund Talg liefern, auf diese Art behandelt, gegen 200 Pfund frische Seife, welche nach und nach auf 150 bis 140 Pfund einzutrocknen pflegt.

Auch wollene Lumpen geben mit alkalischen Laugen, in welchen sie sich vollständig auflösen, seifenartige Verbindungen, die beim Walken der Tücher statt der Seife dienen können.

Der Vorgang bei Bereitung der Natrumseife ist der, daß beim Zusammenkommen der anfänglich aus der Kalilauge mit Talg gebildeten Kaliseife mit Kochsalz ein Austausch der Bestandtheile beider Verbindungen erfolgt; das Kalium der Kaliseife entzieht dem Kochsalze das Chlor, damit Chlorkalium bildend, und überläßt dafür dem Natrium des Kochsalzes seinen Sauerstoff und die Fettsäure, wodurch Natrumseife gebildet wird, welche sich als eine im salzigen Wasser unauflösliche Verbindung von dem gebildeten und vom Wasser aufgelösten Chlorkalium abscheidet. Verdunstet man die Unterlauge der Seife zur Trockne, so erhält man eine Salzmasse, die größtentheils aus dem neugebildeten Chlorkalium besteht, aber auch einige Procente reines und einfach-kohlensaures Kali oder Natrum, schwefels. Salze und andere, in der Ätzlauge vorhandene, fremdartige Salze, Glycerin, ein wenig Seife u. dgl. m. enthält und unter dem Namen des Seifensiederflusses im Handel vorkommt. Er wird in den Alaunsiedereien zur Fällung des Alaunmehls angewendet. In Böhmen (s. Repert. 42. S. 30) dampft man die Lauge, um sie zu dieser Anwendung geschickt zu machen, in eisernen Pfannen zur Trockne ab und schmilzt dann die Masse in einem Ofen, ohne dabei ein anderes Feuermaterial anzuwenden, als die Masse selbst, welche wegen ihres Gehalts an Öl- und Talgsäure brennbar ist. Die Stücke brennen, wenn sie einmal angezündet sind, und erzeugen dabei eine solche Hitze, daß die Masse schmilzt und

Digitized by Google

über den schiefen Boden des Ofens herausrinnt. Diese schwarze Masse ist eine Mischung von Chlorkalium, kohlensaurem Kali oder Natrum, Schwefelalkali und Kohle. Bei ihrer Anwendung zur Erzeugung des Alauns präcipitirt sie die in der Alaunlauge enthaltenen Metallsalze, und das Kali bildet den Alaun.

Bereitet man sich statt der Kalilauge gleich anfänglich eine Natrumätzlauge, so verfährt man beim Sieden der Seife, wie eben beschrieben wurde. In diesem Fall wird auch ohne Absalzen eine harte Seife erhalten; doch pflegt man ebenfalls etwas Kochsalz zuzusetzen, welches aber hier keine Zersetzung erleidet, sondern blos als Ausscheidungsmittel für die Seife aus der Unterlauge wirkt. In England ersetzt man einen Theil des Talgs durch Harz, um den Preis der Seife herabzusetzen; von dieser Beimischung erhält die Seife eine gelbe Farbe. Die Seifensieder legen die Seife in eine Auflösung von Kochsalz, damit sie beim längeren Aufbewahren ihren Wassergehalt nicht verliere. Die Kochsalzlösung löst die Seife nicht auf, verhindert aber auf der andern Seite das Verdunsten des Wassers und erhält, ja vermehrt sogar das Gewicht derselben. Überhaupt kann die Seife eine bedeutende Menge Wasser binden, ohne daß dadurch ihre Consistenz leidet.

Die harte Ölseife, welche im Handel den Namen der französischen, venetianischen oder alikantischen führt, wird in den südlichen Ländern Europas aus Baumöl und Soda bereitet. Gewöhnlich wenden die Seifenfabrikanten dieser Länder das trübe, dickflüssige Öl, welches reicher an Stearin ist, zur Bereitung der Seife an, da das sogenannte Jungfernöl, welches viel mehr Elaïne als Stearine enthält, keine feste Seife liefert. Auch setzen sie dem Olivenöl gewöhnlich 0,20 Saamenöl zu, weil ohne diesen Zusatz die Seife grieſig wird, sich nicht gut schneiden läßt und keine glatte Schnittfläche bekommt. Man bereitet sich die Ätznatrumlauge auf dieselbe Weise, wie die Ätzkalilauge, thut zuerst schwache Lauge in den Siedkessel, gießt allmählig Öl hinzu und bringt das Ganze zum Sieden; worauf man von Neuem abwechselnd schwache Lauge und Öl zusetzt, bis alles zu verseifende Öl eingetragen ist, indem man Sorge trägt, daß nicht durch zu starke Erhitzung Anbrennen erfolgt. Jetzt trägt man unter fortgesetztem Sieden allmählig starke Lauge in den Kessel ein, damit sich die Seife vollkommen bildet und auf der Oberfläche der Unterlauge abscheide. Nachdem man letztere durch eine am Boden des Kessels angebrachte Röhre abgelassen hat, erhitzt man aufs neue, setzt dabei so lange starke Lauge zu, bis solche unverbunden bleibt, und fährt mit dem Kochen fort, bis die Lauge das spec. Gew. 1,150—1,200 hat, worauf man die Lauge, wie vorhin, abläßt, so daß die Seife auf dem Boden des Kessels zurückbleibt. In diesem Zustande hat sie eine fast schwärzliche Farbe, herrührend von einem aus der Natrumlauge hineingebrachten Gehalt an Thonerde und Schwefeleisen; sie wird nun entweder in weiße oder in marmorirte Seife verwandelt. Das Erste geschieht, indem man sie in einer kleinen Menge heißer schwacher Lauge zergehen läßt, wo sich eine eisenhaltige Thonerdeseife zu Boden setzt, die reine Seife aber als ein weißer Teig auf der Oberfläche sich ausscheidet, der in die Form geschöpft wird und nach dem Zerschneiden die Tafelseife gibt.

Digitized by Google

Die Bereitung der weißen spanischen Seife soll daher auch nicht in metallenen Kesseln geschehen, sondern in von Mauersteinen mit einem gewissen Cäment gemachten und auf starken eisernen Stangen befestigten Pfannen. Um die Seife zu marmoriren, muß man ihr eine gehörige Menge warmer schwacher Lauge zusetzen und sie dann in der Form nicht zu schnell und nicht zu langsam erkalten lassen, damit die schwarze eisenhaltige Thonerdeseife durch eine Art Krystallisation sich von der ganzen Masse absondern und in einzelnen Adern zusammenziehen könne, welche dann der Seife das marmorirte Ansehen geben. Ist der Seifenteig zu dünn, und das Abkühlen zu langsam geschehen, so fällt die schwarze eisenhaltige Thonerdeseife ganz zu Boden und man erhält weiße Seife; im entgegengesetzten Fall ist sie schwarz punktirt oder dem Granit ähnlich. Das Marmoriren der Seife geschieht auch durch Einrühren von Eisenvitriol, den man entweder früher durch alkalische Lauge zersetzt hat, oder der diese Zersetzung beim Einrühren durch die in dem Seifenteige noch vorhandene Lauge erfährt; auch soll sich das marmorirte Ansehen der Seife durch Indigo oder Cochenille hervorbringen lassen. Die marmorirte Seife ist in ihrem Wassergehalt constanter, als die Tafelseife, weil zum Marmoriren gerade ein angemessenes Verhältniß Wasser im Seifenteige erfordert wird, dagegen die Tafelseife davon bedeutend aufnehmen kann und dadurch sogar an Weiße gewinnt. Wird zur Darstellung der Natrumseife eine von fremden Salzen möglichst befreite Soda verwendet, so ist die Mutterlauge wegen Mangel an aufgelösten Salzen zu leicht, theils besitzt sie auch eine zu große Anziehung zur Seife, als daß sich letztere auf der Oberfläche absondern könne; man muß daher, sowohl um die Mutterlauge schwerer zu machen, als auch um die Auflöslichkeit der Seife darin zu mindern, Salze zusetzen, die, ohne auf die Seife zerlegend zu wirken, eine größere Verwandtschaft, als sie, zum Wasser äußern, wozu sich namentlich Kochsalz eignet, wie denn durch solchen Zusatz vermöge entzogenen Wassers überhaupt die Festigkeit der Seife befördert wird. Die Saamenöle, mit Ausnahme des Mandelöls, geben mit Natrum keine vollkommen feste Seife. Zur Verseifung von 100 Theilen Öl ist eine Natrumlauge erforderlich, die aus 20,5 Theilen reinem kohlens. Natrum bereitet worden ist. Die Seifen aus sämmtlichen Ölen, Olivenöl und Mandelöl ausgenommen, lassen sich nicht leicht weiß erhalten; selbst wenn sie anfangs blendend weiß erscheinen, färben sie sich, besonders wenn sie einen Überschuß von Alkali enthalten, meist schnell und nehmen dabei eine ranzige Beschaffenheit an. Setzt man die Öle vor der Verseifung der reinigenden Wirkung der Luft und Wasserdämpfe aus, so sind die daraus dargestellten Seifen weniger gefärbt. Das Stearin der Öle liefert eine weiße und feste Seife, indem die färbenden Theile vom Elain zurückgehalten werden.

Die zum medizinischen Gebrauch bestimmte Ölseife (Sapo medicatus) wird aus dem feinsten Olivenöl, welches unter dem Namen Provenceröl bekannt ist, oder auch aus Mandelöl bereitet. Man vermischt 2 Theile desselben in einer Porcellanschale oder gläsernen Geschirr mit 1 Theil einer aus gleichen Theilen krystallisirtem kohlens. Natrum und Ätzkalk mit dem fünffachen

Digitized by Google

Gewicht Waſſer friſch bereiteten, durch einen Spitzbeutel colirten, durch Abſetzen gereinigten und durch Verdunſten bis zu einem ſpec. Gew. von 1,35 concentrirten (d. h. ſo, daß 4 Gewichtstheile der Lauge blos den Raum von 3 Gewichtstheilen Waſſer einnehmen) Ätznatrumlauge, reibt das Gemiſch einige Stunden lang anhaltend, ſetzt es dann einer mäßigen Wärme aus und läßt es unter öfterem Umrühren 6 bis 8 Tage oder ſo lange ſtehen, bis es als eine völlig weiße gleichartige Maſſe und von der Conſiſtenz einer Salbe erſcheint. Die verdickte Seife wird hierauf auf einen mit Fließpapier ausgelegten, am Boden durchlöcherten hölzernen Kaſten oder in Papierkapſeln ausgegoſſen, an einem luftigen Ort getrocknet, dann in längliche Tafeln zerſchnitten und nach in gelinder Wärme geſchehener vollkommener Austrocknung in einem wohlverſchloſſenen Glaſe an einem kühlen Orte aufbewahrt.

Bei dieſer Bereitung muß man durch öfteres Umrühren des Gemiſches die gegenſeitige Berührung und Einwirkung der Stoffe aufeinander zu befördern ſuchen, weil ſonſt das Natrum Kohlenſäure aus der Luft anzieht, daher nicht alles Öl gebunden wird und die Seife ſchmierig ausfällt, bald ranzig wird, auch einen widerlichen Geruch annimmt. Meyer (Jahrb. d. Pharm. 1811. S. 108) nimmt daher zur Bereitung der mediziniſchen Seife gegen 1 Theil Öl 5—6 Theile Natrumlauge, wo dann die Seife feſt und weiß ausfällt. Es iſt aber beſſer, Wärme bei der Seifenbildung anzuwenden, wo der Saponificationsproceß ſchneller von ſtatten geht und man nicht nöthig hat, eine ſo große Menge Lauge anzuwenden. Man bringt das aus Öl und Natrumlauge beſtehende Gemiſch in einer Porcellanſchale faſt bis zum Sieden (die Erhitzung geſchieht am zweckmäßigſten im Waſſerbade) und erhält daſſelbe unter öfterem Umrühren ſo lange bei dieſer Temperatur, bis die Maſſe von gallertartiger Beſchaffenheit iſt und eine kleine Probe derſelben ſich in heißem deſtillirten Waſſer vollſtändig auflöſt. Scheidet ſich dabei noch etwas Öl aus und zeigt die Maſſe keine alkaliſche Schärfe mehr, ſo ſetzt man derſelben noch etwas Natrumlauge zu, dabei die Hitze ſo lange unterhaltend, bis alles Öl ſaponifizirt iſt. Überhaupt iſt es zur Erhaltung einer guten, feſten Seife nothwendig, etwas mehr Natrumlauge zu nehmen, als die Hälfte des Gewichts des angewendeten Öls beträgt. Die nach beiden Verfahrungsarten gewonnene mediziniſche Seife iſt noch mit Glycerin und etwas freiem Natrum verbunden; durch Waſchen mit einer kochend heißen Kochſalzauflöſung laſſen ſich zwar beide entfernen, da aber ein kleiner Überſchuß von Alkali die Seife vor dem Ranzigwerden ſchützt und ihr eine feſtere Conſiſtenz ertheilt, ſo iſt es beſſer, das Auswaſchen zu unterlaſſen. Auch auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft läßt ſich die mediziniſche Seife darſtellen, wenn man bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur 3 Theile Olivenöl und etwas mehr, als 2 Theile Ätzkalilauge ſo lange aufeinander wirken läßt, bis ſich die Kaliſeife gebildet hat, und dieſe dann durch Kochen mit 1 Theil Kochſalz und eben ſo viel Waſſer in Öl-Natrumſeife verwandelt.

Auf ähnliche Weiſe laſſen ſich auch Seifen mit Cacaobutter, mit Mandelöl, Wallrath u. ſ. w. darſtellen. Kaſtner empfiehlt zum mediziniſchen Ge-

Digitized by Google

brauch eine aus frischem Hammeltalg und Ätznatrum bereitete Seife, die man erhält, wenn man 6 Pfund zerlassenes Hammeltalg mit 3¼ Pfund Ätznatrumlauge bis zur Seifenbildung gelinde erhitzt.

Die gut bereitete medizinische Seife stellt eine weiße, feste, im frischen Zustande schlüpfrige, knetbare Masse dar, die die Finger nicht fettig macht, an warmer Luft aber ihr nicht chemisch gebundenes Wasser entläßt, allmählig durchscheinend hornartig und so trocken wird, daß sie sich pulvern läßt. Sie hat einen eigenthümlichen schwachen Geruch, und einen gelind alkalischen, entfernt bitterlichen, unangenehmen Geschmack. Sie löst sich in destillirtem Wasser und Alkohol zwar etwas schwerer, als die Kaliseife, jedoch völlig auf, zerfällt aber, wie dies auch bei den Kaliseifen der Fall ist, wenn ihre wässerige Auflösung sehr mit Wasser verdünnt wird, in 2fach fettsaure Salze, welche sich abscheiden, und in Natrum, welches mit einem Antheil der unzersetzten fettsauren Salze aufgelöst bleibt. Die Auflösung, welche schwach alkalisch reagirt, schäumt beim Rühren oder Schütteln sehr stark. Die Talgnatrumseife verhält sich der Öl-Natrumseife gleich, nur mit dem Unterschiede, daß ihre gesättigte alkoholische Auflösung beim Erkalten zu einer durchscheinenden gallertartigen Masse erstarrt, dagegen die Auflösung der Öl-Natrumseife (Spirit. saponat.) bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt. Aus der wässerigen Auflösung beider Arten von Seife wird durch Glaubersalz, Kochsalz, Salmiak und andere Neutralsalze die Seife unverändert abgeschieden; nur die zweifachkohlensauren Alkalien zersetzen sie dabei partiell, weil diese einen Theil ihrer Kohlensäure an das mit den Fettsäuren verbundene Alkali abgeben. Nach Vauquelin sollen aber auch die Neutralsalze die Seife zum Theil als saure fettsaure Salze aus ihrer wässerigen Auflösung ausfällen, während die Flüssigkeit stärker alkalisch wird. Durch Säuren wird die Seife zerlegt, selbst durch die in Wasser gelöste (aber nicht durch die in der Luft schwimmende) Kohlensäure, wobei die Fettsäuren frei werden. Die Salze der alkalischen Erden, der Erden und der Metalloxyde zersetzen die Seifenauflösung durch gegenseitigen Austausch der Bestandtheile, nehmlich so, daß sich ihre Säure mit dem Natrum der Seife und ihre Basis mit den Fettsäuren zu einer neuen unauflöslichen Erd- oder Metallseife verbindet. Die Seife wird daher auch von harten Brunnen- oder Mineralwassern nicht klar aufgelöst, sondern gibt damit eine trübe Flüssigkeit und einen flockigen Niederschlag. Sie gibt ein gutes Mittel ab, Harze, Gummiharze, Wachs, ätherische Öle, Kampher u. dgl. mit Wasser mischbar zu machen. Die Öl-Natrumseife besteht aus ölsaurem und talgsaurem Natrum und 20 bis 30 PC. Wasser, die Talg-Natrumseife aber vorzüglich aus talgsaurem und margarinsaurem Natrum nebst Wasser. Entzieht man ihr durch vorsichtiges Erhitzen alles Wasser (auch den zu ihrem Bestehen nothwendig erforderlichen Antheil), so zerfällt sie nach Bucholz in ihre Bestandtheile. Über Feuer kommt sie in Fluß, bläht sich auf und wird zersetzt, wobei kohlehaltiges kohlensaures Alkali zurückbleibt.

Digitized by Google

Die Reinheit der medizinischen Seife läßt sich an der weißen Farbe, trocknen Beschaffenheit, gänzlichen Auflöslichkeit in Wasser und Alkohol, dem milden alkalischen, nicht ätzenden Geschmack und der Nichttrübung ihrer wässerigen Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas erkennen. Da die medizinische Seife stets etwas überschüssiges Alkali enthalten wird, so nimmt auch das in ihre Auflösung gebrachte Calomel eine graue Farbe, durch Freiwerden von Oxydul, an. Es ist daher die von Planche (J. d. Ph. 1835. Dec. 651) angegebene Prüfung der medizinischen Seife auf ihre Alkalinität durch Zusammenreiben derselben mit Calomel, wo das Gemenge weiß bleiben soll, zwar ganz richtig, allein nicht auf die officinelle Seife anzuwenden, da diese, wenn sie auch ganz vorschriftsmäßig bereitet worden ist, stets das Calomel etwas grau färben wird. Ein Mangangehalt läßt sich durch die rosenrothe Farbe erkennen, die hervorgebracht wird, wenn man einen Tropfen Salzsäure mit der Seife in Berührung bringt.

Die Benützung der Seifen zum Waschen, zum Walken des Tuchs u. s. w. ist hinlänglich bekannt. Zu diesem Zweck ist eine weiche Seife wirksamer, als eine harte, weil sie gewöhnlich etwas mehr freies Alkali enthält und etwas löslicher ist. Zu feinern Leinen, Baumwolle und Seide wendet man die festern Natrumseifen, die Kaliseifen dagegen zu gröbern Leinen und zum Walken an. Die reinigende Eigenschaft der Seife beruht auf ihrem Vermögen, sich noch mit mehr Fett und Öl verbinden und damit eine emulsionartige Auflösung bilden zu können; zum Theil aber auch auf der Neigung der fettsauren Salze, bei Verdünnungen ihrer Lösungen die angeführte theilweise Zersetzung in saure Salze und Alkali (oder basische fettsaure Salze) zu erleiden, wo letzteres dann sogleich auf die die Zeuge verunreinigenden oder färbenden Substanzen auflösend wirkt, während die sauren fettsauren Salze sich als feste Niederschläge indifferent dagegen verhalten, auf die Zeuge aber niederfallen und nach vollendeter Reinigung dieser durch sorgfältiges Spühlen derselben mit Wasser entfernt werden müssen. Würden die Zeuge durch Ätzalkalien nicht selbst angegriffen, spröde oder zerstört, so wären diese die vortheilhaftesten Waschmittel; die kohlensauren Alkalien haben zwar diese unangenehme Nebenwirkung nicht in so hohem Grade, ihre verdünnten Laugen werden aber durch Fette und färbende Substanzen erst bei höherer Temperatur (im Wasserdampfbad) zerlegt, und man kann daher nach Chaptal mit einer schwachen kohlensauren Natrumlauge durchdrungene und geschwängerte unreine Zeuge nur nach stundenlangem Verweilen in den Dämpfen des kochenden Wassers und durch Ausspühlen völlig rein erhalten.

Eine durchscheinende Seife wird erhalten, wenn man nach Hänle's Angabe 2 Unzen frische, aber schnell völlig ausgetrocknete, geschabte reine weiße Talgseife in einem Kölbchen mit 2 Unzen gewöhnlichem Alkohol gelinde erhitzt, bis die Seife gelöst ist, hierauf der Lösung noch 4 Unzen geschabte Seife zusetzt und damit so lange erhitzt, bis eine Probe der vollständigen Auflösung auf einem kalten Blech erstarrt und hell bleibt. Dann setzt man 60 Tropfen wohlriechendes Öl zu und filtrirt, mit der Vorsicht, daß so-

Digitized by Google

wohl der Trichter, als die Blechkapseln, in welche filtrirt wird, mit kochendem Wasser umgeben sind, um das schnelle Abkühlen zu verhindern. Die bald vollkommen trockne Seife wird durch Abschaben von der sie trübenden Rinde befreit. Man kann auch zur Darstellung einer durchscheinenden Seife die Talgseife in dünne Bänder zerschneiden, diese trocknen, pulvern und 32 Unzen davon in 3 Litr. Alkohol von 36° bei gelinder Wärme auflösen und alsdann in Formen ausgießen. — Die sogenannte Mandelseife, die aber nicht mit der aus Mandelöl bereiteten Seife zu verwechseln ist, stellt eine andere Art von lockerer Seife dar. Zu derselben wird weiße gewöhnliche Talgseife mit einer verhältnißmäßigen Menge Wasser erweicht, über gelindem Feuer eine Zeitlang anhaltend agitirt, allmählig eine recht gesättigte Emulsion aus bittern Mandeln und zuletzt etwas Stärkmehl, Violenwurzelpulver und wohlriechende Öle zugesetzt, dann die schaumige lockere Masse in auseinander zu nehmende, gehörig vorgerichtete, hölzerne Kästen gethan, nach dem Festwerden in Tafeln zerschnitten und in gelinder Wärme mäßig ausgetrocknet.

Eine Auflösung von Talg-Natrumseife in Alkohol bildet die Grundlage des Seifenbalsams, welcher zuerst von England aus unter dem Namen Opodeldoc bekannt geworden ist. Nach der preuß. Pharm. wird derselbe auf folgende Art bereitet: 3 Unzen trockne weiße Hausseife, eben so viel trockne weiße spanische Seife und 6 Quentchen Kampher werden zusammen in einem Glaskolben bei gelinder Wärme in 40 Unzen gewöhnlichem Alkohol aufgelöst, die Auflösung wird noch warm filtrirt, (wozu ein doppelter mit einem Deckel verschlossener Trichter von Blech sehr zweckmäßig ist, dessen äußerer Raum mit heißem Wasser gefüllt wird, welches, wenn es erkaltet, durch einen unten befindlichen Krahn wieder abgegossen und durch frisches Wasser ersetzt werden kann, wodurch das Erstarren der zu filtrirenden Flüssigkeit und zugleich das Entweichen der flüchtigen Theile verhindert wird) und dann mit 1 Drachme Thymianöl, 2 Drachmen Rosmarinöl und 6 Drachmen Ätzammoniakflüssigkeit vermischt, worauf man das Gemisch in gut verschlossenen Cylindergläsern (von 1—3 Unzen Capacität) erkalten läßt und in denselben zum Gebrauche aufbewahrt. In Ermanglung des beschriebenen Filtrirtrichters kann man so verfahren, daß man die Auflösung der Seife und des Kamphers in einem Porcellantopf, der leicht bedeckt ins Wasserbad gestellt wird, macht und zum Absetzen bei Seite stellt. Die gemischte Flüssigkeit verdickt sich beim Erkalten oder nachher zu einer halbdurchsichtigen, opalisirenden, gallertartigen Masse, in welcher öfters kleine Sternchen von stearinsaurem Natrum (nach Häule stearinsaurem Ammoniak) anschießen, was vorzüglich häufig in dem Opodeldoc geschieht, der blos aus Talgseife ohne Zusatz einer Ölseife bereitet worden ist. Die Entstehung dieser Krystalle leitet Häule (B. Rep. n. R. 26. S. 191) davon her, daß es sehr schwierig ist, eine völlig neutrale Seife darzustellen. Überdieß erleidet die Seife, wenn sie lange der Einwirkung der Luft ausgesetzt bleibt, auf der Oberfläche eine Zersetzung, welche immer tiefer eindringt, und die Kohlensäure tritt an das Natrum und scheidet Stearinsäure aus. Löst man nun eine solche Seife in

Digitized by Google

Alkohol auf, so geht die in Alkohol ebenfalls mitgelöste Stearinsäure mit durchs Filtrum; sie veranlaßt aber durch Erkalten der Seifenlösung keine Sternchenbildung, höchstens sieht man zuweilen trübe Wolken oder trübe kugelige Gestalten. Setzt man aber der Lösung Salmiakgeist zu, so entstehen dann die bekannten Sternchen, deren Strahlen eine dendritische Gestalt annehmen, und die man demnach als stearinsaures Ammoniak anzusehen hat. Läßt man einen solchen Opodeldoc in gelinder Wärme zerfließen, so kann man die Sternchen davon trennen und sammeln, und eine Parthie solcher Sternchen, mit Alkoholzusatz größerer Wärme ausgesetzt, worinnen sie zerfließen, geben alsdann mit Salmiakgeist einen gleichförmigen Opodeldoc ohne Sternchen. Die Sternchen mit geradlinigen Strahlen bestehen in der Regel aus kohlensaurem Natrum. Bei Anwendung einer völlig neutralen Seife aber gewinnt man nicht nur ein schönes Präparat, sondern man kann demselben auch mehr Salmiakgeist zusetzen und dasselbe wirksamer machen, da in dem echten englischen Opodeldoc weit mehr davon enthalten ist, als in dem in Deutschland verfertigten. Die Darstellung einer reinen und völlig neutralen Seife zur Bereitung dieses Präparats geschieht am zweckmäßigsten, indem man gute trockne Hausseife in Wasser auflöst, mit Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedenen Fettsäuren mit Wasser gut auswäscht und mit kohlensaurem Natrum behandelt. Die Fettsäuren (größtentheils nur aus Stearinsäure bestehend) zersetzen nur einen ihnen äquivalenten Theil des kohlensauren Natrums und bilden damit wieder Seife; löst man diese in Alkohol auf und filtrirt man die Lösung, so bleibt das unzersetzte Salz, welches durch Aufnahme der Kohlensäure des zersetzten in doppeltkohlensaures Natrum übergegangen ist, nebst Unreinigkeiten zurück, und das Filtrat besteht aus neutralem fettsaurem Natrum und Alkohol. Den Opodeldoc bereitet man dann mit einer solchen neutralen Seife nach Hänle auf folgende Weise: In einem verzinnten kupfernen Kessel löse man 12 Unzen trockne weiße Talgnatrumseife in so wenig, als möglich, Wasser über Kohlenfeuer auf und zersetze sie durch verdünnte Schwefelsäure, gieße hierauf kaltes Wasser hinzu, um die ausgeschiedenen griesig-käsigen Fettsäuren zu erhärten, und bringe das Ganze auf ein weites leinenes Tuch, worauf man die Säure gut auswäscht und am Ende gut abtropfen läßt. In einem eben solchen Gefäß werden nun 4 Unzen krystallisirtes kohlensaures Natrum in 6 Unzen Wasser gelöst, die wohlabgetropften Fettsäuren hinzugefügt und das Ganze über gelindem Feuer unter fortwährendem Umrühren zur Trockne gebracht. Diese trockne und zerkleinerte Seife bringt man nun mit 60 Unzen Alkohol in einen Kolben, setzt 1½ Unzen Kampher zu und löst das Ganze im Wasserbade auf; der Auflösung mischt man 2 Drachmen Thymianöl, 4 Drachmen Rosmarinöl und 3 bis 4 Unzen Salmiakgeist zu, filtrirt und füllt die bekannten Gläschen damit an. Will man sich eine solche Seife im Vorrath machen, so muß sie in trocknen Flaschen, wohl vor dem Zutritt der Luft geschützt, aufbewahrt werden, damit Feuchtigkeit und Kohlensäure keine Zersetzung veranlassen können. Der nach dieser Vorschrift bereitete Opodeldoc besitzt den höchsten Grad der Voll-

Digitized by Google

kommenheit, da hingegen der nach der preußischen Pharm. dargestellte eine weniger feste Consistenz besitzt, daher im heißen Sommer etwas weich wird. Überhaupt hängt die Consistenz des Opodeldocs mehr von der Stärke des angewandten Alkohols, als von dem Verhältniß desselben zur Seife ab. Stärkerer Alkohol macht den Opodeldoc fester, schwächerer Alkohol weicher. Ein dem englischen Opodeldoc ziemlich gleichkommendes Präparat wird nach folgender Vorschrift erhalten. Zwei Unzen feste frischbereitete Talgseife, ½ Unze weiße spanische Seife und 2 Drachmen Kampher löse man in 20 Unzen officinellem Alkohol auf und setze zu der filtrirten Auflösung 3 Unzen Salmiakgeist, 1 Drachme Rosmarinöl, 2 Scrupel Lavendelöl, ebenso viel Thymianöl und Bergamottenöl. Graßmann in Petersburg (B. Rep. 27. S. 243) empfiehlt zur Bereitung des Opodeldocs die in Rußland gebräuchliche Butterseife, welche nach ihm ein vorzüglich schönes Präparat gibt.

Die Fettsäuren (Öl-, Talg- und Margarinsäure) lassen sich aus der Seife abgesondert darstellen, wenn man die wässerige Lösung einer Kali- oder Natrumseife so lange mit verdünnter Salzsäure oder Phosphorsäure versetzt, bis alle Seife zerlegt ist, wo dann die ausgeschiedenen Säuren sich auf die Oberfläche der Flüssigkeit begeben und mit kochendem Wasser bis zur Geschmacklosigkeit der abzulassenden Flüssigkeit auszusüßen sind. Joß (Schw. Journ. LXIX. 329) scheidet die einzelnen Säuren dadurch von einander, daß er das Gemenge mit kochendem Alkohol von 0,830 behandelt, bis derselbe in der Siedhitze nichts mehr auflöst, nach jedesmaligem Auskochen jedoch die alkoholische Flüssigkeit vollkommen erkalten läßt, wodurch die Margarinsäure (die nur in kochendem Alkohol von der angegebenen Stärke auflöslich ist) in fein zertheiltem Zustande herausfällt und jedesmal abfiltrirt. Alle erhaltenen Filtrate werden nun zwischen Eis abgekühlt, wodurch sich noch etwas Margarinsäure ausschlägt, während die durch ein dichtes Tuch filtrirte Flüssigkeit blos die durch Destillation von Alkohol zu befreiende Ölsäure enthält. Die erhaltene Margarinsäure wird zur Befreiung von noch anhängender Ölsäure ausgepreßt und mit kaltem Alkohol von 0,830 bis zur Erschöpfung gewaschen. Das von der Behandlung mit Alkohol ungelöst Gebliebene enthält nun blos Stearinsäure, welche dadurch vollkommen rein erhalten wird, daß man sie in kochendem absoluten Alkohol auflöst, filtrirt und durch Erkalten wieder herausfallen läßt.

Die Talg- und Margarinsäure finden sich im Leichenfett, dem sogenannten Fettwachs (2. B. S. 158), in den Kockelskörnern und, wie es scheint, auch in mehren andern alten ölreichen Samen frei, zum Theil an Basen gebunden in den meisten Extracten chlorophyllhaltiger Pflanzen; sie bilden sich aus Stearin und, wie es scheint, Margarin bei der trocknen Destillation der meisten Fettarten, des Wachses, beim Erhitzen derselben mit Ätzlaugen (der Seifenbildung) oder schweren Metalloxyden und Wasser, und überdieß bei der Einwirkung des Vitriolöls oder der Salpetersäure auf Fette. Man gewinnt beide Säuren mit Vortheil bei der trocknen Destillation der (besonders

Digitized by Google

feſten) Fettarten in gelinder Wärme, durch Abnahme des butterartigen Deſtillats, Auswaſchen deſſelben mit Waſſer und wiederholtes Auflöſen in kochendem Alkohol, Kryſtalliſiren und Trennen der einzelnen Säuren beim Erkalten und Umkryſtalliſiren.

Die Talgſäure, Stearinſäure (Acidum stearicum), erhält man rein aus dem ſauren talgſauren Kali durch Zerlegung deſſelben mit Salzſäure. Das ſaure talgſaure Kali ſcheidet ſich in Verbindung mit margarinſaurem Kali als eine perlmutterglänzende Maſſe aus, wenn man die Auflöſung der Kali-Talgſeife in Waſſer mit ſehr vielem Waſſer verdünnt, wo das ölſaure Kali in der Flüſſigkeit gelöſt bleibt. Das getrocknete Salzgemenge wird wohl ausgewaſchen, wiederholt mit kochendem Alkohol behandelt, bis aus der Auflöſung das talgſaure Kali allein ſich abſcheidet, das margarinſaure Kali hingegen aufgelöſt bleibt. Das talgſaure Kali erhitzt man hierauf in einer Schale mit Waſſer und Salzſäure. Letztere verbindet ſich mit dem Kali und die freigewordene Talgſäure begibt ſich auf die Oberfläche. Man nimmt dieſelbe nach dem Erſtarren ab, wäſcht ſie mit Waſſer gut aus und reinigt ſie durch Auflöſen in kochendem Alkohol und Kryſtalliſiren. Die Talgſäure bildet weiße perlmutterglänzende Blättchen und Nadeln, die ſich fettig anfühlen, öfters aber zu einer erhärteten Maſſe vereinigt ſind, die pulveriſirbar und fettig anzufühlen iſt. Sie iſt geſchmack- und geruchlos, verbreitet nur beim Erwärmen einen ſchwachen Wachsgeruch und iſt ſpecifiſch etwas ſchwerer, als Waſſer. Bei 48° bis 60° R. ſchmilzt ſie zu einem farbloſen Öl, geſteht aber bei wenigen Graden unter ihrem Schmelzpunkt zu einer aus glänzenden Nadeln zuſammengeſetzten nicht zähen Maſſe. Kalte Talgſäure röthet das Lakmus nicht; erwärmt man ſie aber ſo weit, daß ſie anfängt, weich zu werden, ſo röthet ſie die blauen Pflanzenfarben. Dieſelbe Reaction zeigt auch ihre alkoholiſche Löſung in der Kälte; Zuſatz von Waſſer ſtellt aber die blaue Farbe wieder her. Sie iſt unlöslich in Waſſer, ſchwer löslich in kaltem Alkohol, aber leicht löslich in kochendem Alkohol, in Äther und ätheriſchen Ölen. Aus ihrer Auflöſung in Alkohol wird ſie durch Waſſer ausgefällt. In verſchloſſenen Gefäßen bei Ausſchluß der Luft vorſichtig erhitzt, ſublimirt ſie größtentheils unverändert; bei ſchneller und ſtarker Erhitzung wird ſie aber größtentheils zerſetzt, die Produkte liefernd, in welche alle Fettarten bei der trocknen Deſtillation zerlegt werden; ein Theil der Säure geht aber unverändert mit über. An der Luft entzündet, verbrennt ſie mit heller Flamme ohne Rückſtand. Durch Salpeterſäure wird ſie in Chevreul's Fettſäure umgewandelt, durch Erhitzen mit Vitriolöl aber verkohlt. Die Talgſäure verbindet ſich mit Baſen zu talgſauren Salzen, und zwar in demſelben Verhältniß wie mit Waſſer. Die talgſauren Alkalien ſind in Waſſer löslich, zerfallen aber beim Verdünnen ihrer Auflöſung mit viel Waſſer in ſaures talgſaures Alkali, welches niederfällt, und in Alkali oder vielmehr baſiſches alkaliſches Salz, das aufgelöſt bleibt; die ſauren talgſauren Salze ſind ſämmtlich in Waſſer unlöslich, in Alkohol aber auflöslich. Die erdigen und metalliſchen talgſauren Salze ſind in Waſſer unlöslich. Alle talgſauren Salze ſind durch die meiſten

Digitized by Google

Säuren zersetzbar, wobei sich in der Wärme die Stearinsäure als eine ölige Flüssigkeit auf der das neu entstandene Salz aufgelöst enthaltenden Flüssigkeit abscheidet. Übrigens haben alle talgsauren Salze im Allgemeinen die Beschaffenheit harter Seifen und Pflaster. In den Auflösungen der kohlensauren Alkalien löst sich die Talgsäure auf, unter Bildung von doppelt-kohlensauren Alkalien und talgsaurem Alkali; beim Kochpunkt des Wassers entweicht aus dieser Auflösung Kohlensäure. Das talgsaure Bleioxyd ist weit schwieriger schmelzbar, als das margarinsaure Bleisalz. Die Talgsäure besteht im krystallisirten Zustande aus **70** At. Kohlenstoff, **139** At. Wasserstoff und **7** At. Sauerstoff.

Margarinsäure, Acidum margarinicum. Diese Säure wird rein am besten entweder aus Menschenfett durch Verseifung desselben mit Kali dargestellt, indem dieses Fett blos Margarinsäure und Ölsäure bildet, oder aus Wachs durch Destillation desselben und durch Verseifung der destillirten Wachsbutter mit Kali. Man digerirt **100** Theile der aus Menschenfett angefertigten Kaliseife im getrockneten Zustande mit **200** Theilen Alkohol von **0,821** spec. Gew. **24** Stunden lang, wo sich das ölsaure Kali größtentheils auflöst, das margarinsaure Kali aber auf dem Filter zurückbleibt. Dieses löst man in kochendem Alkohol auf, wo es sich dann beim Erkalten wieder abscheidet und durch Wiederholung dieses Verfahrens immer mehr vom ölsauren Kali befreit wird. Wird nun die Auflösung des margarinsauren Kalis in vieles Wasser gegossen, so scheidet es sich, wie das talgsaure Kali, in doppelt-margarinsaures Kali, welches niederfällt, und in Kali, welches mit einem Theil margarins. Kali und dem noch dabei befindlichen ölsauren Kali in der Flüssigkeit zurückgehalten wird. Das durch wiederholtes Auflösen in kochendem Alkohol gereinigte saure margarinsaure Kali zersetzt man dann auf dieselbe Weise, wie das talgsaure Kali. Auch aus der mit Baumöl angefertigten Kaliseife, die blos aus ölsaurem und margarinsaurem Kali besteht, läßt sich auf ähnliche Art das margarinsaure Kali abscheiden und zur Darstellung der Margarinsäure verwenden; jedoch enthält die Baumölseife weit mehr ölsaures, als margarinsaures Salz.

Die Margarinsäure hat sehr viele Ähnlichkeit mit der Talgsäure, nur bildet sie zartere, weichere, weniger glänzende und durcheinander gewachsene Nadeln, ist übrigens, wie die Talgsäure, geruch- und geschmacklos. Sie röthet, besonders in ziemlich wasserhaltigem Zustande oder in alkoholischer Auflösung, das Lakmuspapier; im geschmolzenen Zustande röthet sie aber nur feuchtes Lakmus. Die durch die alkoholische Auflösung geröthete Lakmustinktur wird durch Wasser, welches die Säure ausscheidet, wieder blau. In Wasser ist sie unauflöslich, in Alkohol und Äther aber leichter löslich, als die Talgsäure. Bei abgehaltener Luft ist die Margarinsäure unzersetzt destillirbar; beim Schmelzen verhält sie sich der Talgsäure ähnlich, nur mit dem Unterschiede, daß sie schon bei 48° R. flüssig wird. Stärker erhitzt, wird sie gelblich und brenzlich. In der trocknen Destillation entwickelt sie einen weißen, sich zu einem mehligen Pulver verdichtenden Rauch und gibt ein bräunlich-

Digitized by Google

weißes, erſt öliges, dann erſtarrendes, aus Margarinſäure und ſaurem, rothbraunem, in Ätzlauge unlöslichem Fett beſtehendes Deſtillat, dann eine ſtark brenzlich riechende Materie, ſaures Waſſer, wenig Gas und Kohle. Mit den Baſen bildet die Margarinſäure die margarinſauren Salze, die viele Ähnlichkeit mit den talgſauren Salzen zeigen. Sie iſt im kryſtalliſirten Zuſtande aus 35 At. Kohlenſtoff, 67 At. Waſſerſtoff und 4 At. Sauerſtoff zuſammengeſetzt. Waſſerfrei iſt ſie nicht in iſolirtem Zuſtande darſtellbar. Bei der Verbindung mit Bleioxyd u. a. tritt das Waſſer aus.

Die Ölſäure, Elainſäure, Acidum oleacicum, bildet ſich zugleich mit den beiden vorigen Säuren, vorzüglich aus den flüſſigen oleinreichen Fettarten, auch insbeſondere bei dem Ranzidwerden derſelben durch Oxydation an der Luft. Durch Verſeifung der Öle mit Kali oder Natrum wird alſo, nebſt der Talg- und Margarinſäure, Ölſäure in ſo großer Menge gebildet, daß man das Alkaliſalz mit Vortheil aus ſolchen Seifen ausziehen und daraus die Ölſäure abgeſondert darſtellen kann. Zu dem Ende bereitet man ſich aus Hanföl, Leinöl ꝛc. mit Ätzkalilauge eine Kaliſeife, die man mit kaltem Alkohol von 0,821 auszieht, den Auszug abdampft, und den Rückſtand mit kaltem abſoluten Alkohol extrahirt, wo noch margarin- und talgſaures Kali zurückbleibt, und dies Abdampfen und Ausziehen noch zweimal wiederholt, bis der kalte Alkohol nichts ungelöſt zurückläßt. Hierauf löſt man das ſo gereinigte ölſaure Kali in Alkohol auf, vermiſcht die Auflöſung mit deſtill. Waſſer und zerſetzt das ölſaure Kali mittelſt Salzſäure oder Weinſteinſäure, wie oben bei Ausſcheidung der Talgſäure angegeben worden iſt. Die Ölſäure, ſich auf der Oberfläche der Flüſſigkeit als ein dickliches Öl abſondernd, wird mittelſt eines Hebers abgezogen und mit heißem deſtillirtem Waſſer ausgewaſchen. Man ſammelt ſie dann in einem kleinen Gefäß und ſetzt ſie immer tiefern Kältegraden aus, die jedoch nicht ſo weit herabgehen dürfen, daß die ganze Maſſe auf einmal feſt wird. Jedesmal, wenn man die Säure einem gewiſſen Kältegrad ausgeſetzt hat, filtrirt man ſie dann durch ein mit Salzſäure gewaſchenes Papier, um ſie von der auskryſtalliſirten Margarinſäure zu ſcheiden. Das ölſaure Kali kann man auch gleichzeitig bei der Bereitung der Talg- und Margarinſäure gewinnen, wenn man die mit kaltem Alkohol gemachten Auszüge der Seifen nebſt den Flüſſigkeiten, aus welchen ſich die perlmutterartigen Niederſchläge abgeſondert haben, die alſo ölſaures Kali enthalten, auf dieſelbe Weiſe, wie oben beſchrieben worden iſt, behandelt. Die Ölſäure iſt bei gewöhnlicher Temperatur eine ölartige Flüſſigkeit, die bei einigen Graden unter dem Gefrierpunkt zu einer weißen, aus zuſammengehäuften Nadeln gebildeten Maſſe erſtarrt, die ſich fettig anfühlt, ſchwach, aber widerlich ranzid riecht und ſchmeckt und Lakmus ſtark röthet. Ihr ſpec. Gew. beträgt 0,808. Im luftleeren Raume verdampft ſie unzerſetzt; beim Erhitzen an der Luft verbrennt ſie gleich einem Fett. Bei der trocknen Deſtillation entweicht zuerſt Ölſäure, dann farbloſes, gelbes und braunes Brenzöl, Eſſigſäure und Kohlenſäure, Kohlenwaſſerſtoffgas und Waſſer, und Kohle bleibt zurück. In Waſſer iſt ſie unlöslich; in kaltem Alkohol und Äther iſt

Digitized by Google

ſie aber bei weitem löslicher, als die Talg- und Margarinſäure. In Alkohol von 0,82 iſt ſie in allen Verhältniſſen löslich, verbindet ſich auch mit Talg- und Margarinſäure in jedem Verhältniß, deren Schmelzpunkte ſie verringert. Durch Waſſer wird ſie aus ihrer alkoholiſchen Löſung gefällt. Durch Salpeterſäure wird die Ölſäure raſcher, als die Talgſäure, zerſetzt, wobei ein gelblicher kryſtalliniſcher Rückſtand bleibt und eine neue ölartige Materie ſaurer Natur gebildet wird. Mit Baſen bildet ſie die ölſauren Salze, iſt aber eine etwas ſchwächere Säure, als Talgſäure. Sie zerlegt in der Hitze die kohlenſauren Alkalien theilweiſe. Die ölſauren Salze kryſtalliſiren nur ſchwierig, ſie ſind gewöhnlich ſchmierig und leimartig; das ölſaure Kali ſtellt die weichſte Seife dar und iſt leicht in Alkohol, ſelbſt in kaltem, auflöslich. Die in Waſſer unauflöslichen ölſauren Salze löſen ſich in Alkohol und Äther auf. Die Ölſäure beſteht aus 70 At. Kohlenſt., 121 At. Waſſerſtoff und 7 At. Sauerſtoff. Die eben beſchriebenen 3 Fettſäuren ſind nach der Eigenthümlichkeit der Fettarten oft verſchieden modifizirt und werden ſtets nur in Verbindung mit Baſen als Pflaſter und Seifen, und zwar immer nur gemeinſchaftlich, angewendet. Bei der trocknen Deſtillation mit Ätzkalk geben ſie die oben S. 118 erwähnten Produkte.

Durch Verſeifung des Ricinusöls werden 3 von den vorigen verſchiedene Fettſäuren gebildet, nehmlich die Ricintalgſäure, Ricinölſäure und Ricinſäure. Dieſelben Säuren erhält man auch durch trockne Deſtillation des Ricinusöls bei gelinder Wärme, neben andern Produkten (S. 125). Die Ricinſäure geht dabei über, während die beiden andern größtentheils zurückbleiben. Verſeift man das Ricinusöl (4 Th. Öl werden mit 1 Th. Kali und 2 Waſſer digerirt), löſt die Seife in Waſſer auf und zerſetzt ſie durch Salzſäure, ſo werden die 3 Säuren zugleich abgeſchieden und bilden zuſammen ein rothgelbes, geruchloſes, aber ſcharf ſchmeckendes Öl, aus dem ſich nach einiger Zeit bei einer Temperatur von 13° bis 18° die Ricintalgſäure in feſter Geſtalt abſcheidet und durch Auflöſen in kochendem Alkohol und Erkalten der Auflöſung rein erhalten wird. Die Ricinſäure wird aus der übrigen öligen Flüſſigkeit durch Deſtillation von ⅓ erhalten, indem das Deſtillat, größtentheils dieſe Säure enthaltend, bei 10° erſtarrt und durch Ausdrücken in Fließpapier von der Ricinölſäure befreit wird. Dieſe dritte Säure wird durch Alkohol aus dem Papier ausgezogen. Die letzten beiden Säuren können auch aus dem oben erwähnten Deſtillationsrückſtand gewonnen werden, wenn man denſelben mit Kali neutraliſirt und das erhaltene Salz, wie bei Bereitung der Talg- oder Margarinſäure mit dem talgſauren Kali angegeben worden, weiter behandelt.

Die Ricintalgſäure (Margaricinſäure), Acidum stearoricinicum, bildet weiße, perlmutterglänzende Schuppen, iſt geſchmack- und geruchlos, ſchmilzt erſt bei 104° R., verflüchtigt ſich ſodann bei geſteigerter Temperatur unter theilweiſer Zerſetzung, bleibt an der Luft unverändert, iſt in Waſſer unauflöslich, löſt ſich aber in der Hälfte ihres Gewichts kochendem Alkohol, aus welcher Auflöſung ſich beim Erkalten der größte Antheil Säure wieder kry-

Digitized by Google

ſtalliniſch ausſcheidet. Mit den Baſen bildet ſie die von den talgſauren Salzen in den Eigenſchaften ebenfalls etwas abweichenden ricintalgſauren Salze. Sie beſteht aus 70,5 Kohlenſtoff, 10,91 Waſſerſtoff und 18,59 Sauerſtoff, enthält alſo etwas mehr Sauerſtoff, als die Talgſäure. — Die Ricinölſäure (Acidum elaidicum) iſt eine ölartige, ſchwach riechende, aber ſehr ſcharf ſchmeckende, bei einigen Graden unter 0 erſtarrende Flüſſigkeit, welche in allen Verhältniſſen in Alkohol löslich iſt. — Die Ricinſäure (Acidum ricinicum), welche der Margarinſäure etwas ähnlich iſt und perlmutterglänzende Schuppen bildet, hat ebenfalls den ſcharfen, kratzenden Geſchmack des alten, braunen Ricinusöls und ſeine purgirende Wirkſamkeit, ſchmilzt ſchon bei + 16° R. zu einem Öl, welches beim Erkalten kryſtalliniſch erſtarrt. Bei einer etwas höhern Temperatur deſtillirt ſie unverändert über. Gleich den vorigen Säuren iſt ſie in Waſſer unauflöslich, aber leicht auflöslich in Alkohol und Äther. Sie enthält mehr Sauerſtoff, als die Margarinſäure. — Die Palminſäure (ſ. oben S. 126), aus Palmin durch Saponification deſſelben gebildet und dargeſtellt, kryſtalliſirt in ſternförmig gruppirten oder palmartig verzweigten, ſeidenglänzenden Nadeln, welche bei 50° ſchmelzen und in ſtarker Hitze zum Theil, unter Bildung eines nach warmem Ricinusöl riechenden Öls und des Brandöls, zerſetzt, zum Theil unverändert ſich verflüchtigen. Die palminſauren Salze ſind den elaidinſauren Salzen ſehr ähnlich. Dieſe Säuren ſind in der Ricinusölſeife enthalten, welche als Arzneimittel empfohlen zu werden verdient. Durch Verſeifung des Elaidins und trockne Deſtillation deſſelben wird die bereits S. 131 erwähnte Elaidinſäure erhalten, welche der Borarſäure ähnliche Kryſtalle bildet, bei + 35° R. ſchmilzt, in größerer Hitze größtentheils unverändert überdeſtillirt und in Alkohol und Äther ſich leichter auflöſt, als die Talgſäure und Margarinſäure. Mit Baſen bildet ſie die elaidinſauren Salze, welche zum Theil in Blättchen kryſtalliſiren. Mehrere andere eigenthümlich modifizirte Talg-, Margarin- und Ölſäuren erhält man durch Saponification der Cocusbutter, des Cochenillfetts, Hundefetts, Kalbfetts u. dgl. m. und durch Zerlegung der erhaltenen Seifen mit Salzſäure. Daß die aus der Cacaoſeife erhaltene fettige Säure durch ſalpetrige Salpeterſäure in eine andere neutrale, fettige Subſtanz übergeht, welche durch Verſeifung wieder eine andere fettige Säure darbietet, iſt ſchon S. 139 bei dem Artikel Cacaobutter erwähnt worden.

Bei der Verſeifung ſehr vieler Fette entſtehen außer den erwähnten Säuren noch andere in Waſſer mehr oder weniger leicht lösliche, ſehr flüchtige und oft zugleich ſcharfe Säuren, welche ſich durch ihren eigenthümlichen Geruch, der den Fetten oder dem Schweiß und der Ausdünſtung der Thiere, von welchen ſie erhalten wurden, zukommt, auszeichnen. Man erhält ſie am beſten durch Verſeifen der Fettarten mit Natrum, Auflöſen der erhaltenen Seife in heißem Waſſer, Vermiſchen derſelben in einer tubulirten, mit dem Woulfe'ſchen Apparate verbundenen und im Sandbad befindlichen Glasretorte, mit der vorher durch eine Probe gefundenen, zur Zerſetzung der Seife

Digitized by Google

hinlänglichen Menge gepulverter Weinsteinsäure, Destillation des Gemisches bis zur völligen Austreibung der flüchtigen Säuren und Rectification des Destillats zuletzt über Chlorcalcium, um sie von Wasser zu befreien. Joß, der diese Methode im Journ. f. pr. Chem. I. S. 43 angegeben hat, bemerkt noch, daß, wenn man die Destillation des Rückstandes nach der Gewinnung der ersten Portion flüchtiger Säure mehrmals wiederholt, jedesmal eine neue Quantität Säure in die Vorlage übergeht, jedoch zuletzt mit Ölsäure verunreinigt. Die Anwendung der Sodaseife hat deswegen einen Vorzug vor der Kaliseife, weil sich bei Anwendung der letztern das neugebildete saure weinsteinsaure Kali während der Destillation zum Theil ausscheidet und ein unregelmäßiges Aufstoßen der Flüssigkeit verursacht, wodurch die übergehenden Säuren mit übergespritzten Salztheilchen verunreinigt werden.

Einzelne Arten der flüchtigen Fettsäuren sind folgende:

Buttersäure, Capronsäure und Caprinsäure. Diese 3 Säuren bilden sich (S. 146) bei Verseifung der Butter und werden auf die angegebene Weise aus der Butterseife dargestellt. Um sie abgesondert zu erhalten, wird das Destillat mit krystallisirter Baryterde neutralisirt und abgedampft. Die 3 Barytsalze können durch wiederholtes 24stündiges Einwirken von 2,77 Theilen kaltem Wasser — bis nur kohlensaure Baryterde zurückbleibt — von einander getrennt werden. Die erste Quantität Wasser enthält nur buttersaures Salz bei einer geringen Menge der andern, in der 2ten Menge ist vorzüglich capronsaures und in der 3ten vorzüglich caprinsaures Salz befindlich. Durch wiederholtes Auflösen in wenig Wasser und Krystallisiren wird das buttersaure und eben so das capronsaure und umgekehrt durch Aussüßen mit geringen Mengen Wasser das caprinsaure gereinigt. Aus jedem der Barytsalze werden die Säuren durch, mit der gleichen Menge Wasser verdünnte, Vitriolsäure abgeschieden, die Säure destillirt über und wird durch nachheriges Abziehen über Chlorcalcium entwässert.

Die Buttersäure, welche auch im Urin und Schweiß des Hornviehs den riechenden Bestandtheil ausmacht, ist eine wasserhelle, ölige, ziemlich bewegliche Flüssigkeit, von durchdringendem, der ranciden Butter ähnlichem, zugleich etwas an Essigsäure erinnerndem Geruch und von intensiv stechendem, saurem, nachher süßlichem, dem des versüßten Salpetergeistes entfernt ähnlichem Geschmack. Auf der Zunge hinterläßt sie einen weißen Fleck; ihr spec. Gew. beträgt 0,97. Auf Papier macht sie einen bald wieder verschwindenden Fettfleck, verdampft an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, kommt bei + 80° R. ins Kochen und destillirt unverändert über; bei — 8° bleibt sie noch flüssig, die wasserhaltige Säure erstarrt aber bei geringen Kältegraden. Mit Wasser und Alkohol ist sie in allen Verhältnissen mischbar; diese Lösungen entwickeln einen Geruch nach Reinetten. Auch Äther, Öle, Vitriolsäure und Salpetersäure lösen die Buttersäure ohne Zersetzung auf. Sie ist entzündlich und verbrennt, Ruß absetzend, wie ein ätherisches Öl. Sie ist Buttersäurehydrat und besteht aus 8 At. Kohlenstoff, 13 At. Wasserst. und 4 At. Sauerstoff. Mit Basen bildet sie nur in Gegenwart von

Digitized by Google

Waſſer die in Waſſer leicht löslichen butterſauren Salze, die im trocknen Zuſtande geruchlos ſind, feucht aber oder mit Säuren zerlegt ſogleich den Geruch der ranciden Butter entwickeln. Das Barytſalz iſt leicht auflöslich in Waſſer, in 2,77 bei 10°.

Die Capronſäure erſcheint als eine dünne ölige Flüſſigkeit, welche einen dem Schweiß ähnlichen Geruch und einen der Butterſäure ähnlichen, nur weit ſüßern Geſchmack beſitzt. Sie kommt auch in ihrem übrigen Verhalten mit der Butterſäure überein; doch wird ſie von kalter Vitriolſäure unter Erwärmung und theilweiſer Zerſetzung aufgelöſt. Zur Auflöſung in Waſſer erfordert ſie aber bei + 7° 60 Theile. In Alkohol iſt ſie in allen Verhältniſſen löslich. Das Barytſalz löſt ſich bei 10° in 12 Theilen Waſſer. Die Capronſäure beſteht aus 12 At. Kohlenſt., 20 At. Waſſerſt. und 4 At. Sauerſtoff.

Die Caprinſäure iſt eine feſte, aus kleinen Nadeln beſtehende Maſſe, die einen den vorigen Säuren ziemlich ähnlichen Geruch (der aber mit einem Bockgeruch vermiſcht iſt) beſitzt und ſcharf ſauer, hernach ſüßlich, etwas bocksartig ſchmeckt. Sie ſchmilzt bei + 14° R., geſteht bei + 13°, kann aber, ohne zu geſtehen, in verſchloſſenen Gefäßen bis zu + 11° abgekühlt werden. Bei 80° kommt ſie zum Sieden und verflüchtigt ſich unzerſetzt. Sie erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 1000 Theile Waſſer zur Auflöſung, iſt aber in allen Verhältniſſen in Alkohol auflöslich. Das Barytſalz erfordert bei 16° R. 200 Theile Waſſer zur Auflöſung. Die Caprinſäure beſteht aus 18 At. Kohlenſtoff, 30 At. Waſſerſtoff und 4 At. Sauerſtoff. Sie iſt als Caprinſäurehydrat anzuſehen.

Die Hircinſäure bildet ſich beim Verſeifen des Bock- und Hammeltalgs aus dem Hircin (ſ. S. 147) und wird als Hircinſäurehydrat dargeſtellt. Sie iſt eine farbloſe, ölige Flüſſigkeit, leichter, als Waſſer, gefriert nicht bei 0°, iſt leicht verdampfbar, verflüchtigt ſich an der Luft, löſt ſich in Waſſer nur wenig, aber ſehr leicht in Alkohol, röthet Lakmus ſtark, riecht nach Bocksſchweiß und verhält ſich übrigens den Butterſäuren ziemlich ähnlich. Das Barytſalz iſt wenig in Waſſer löslich.

Die Delphinſäure (Phocenſäure) erſteht beim Saponifiziren des im Fett des Delphins, im Fiſchthran überhaupt und in den Beeren von Viburnum Opulus vorkommenden Phocenins und wird auf die oben angeführte Weiſe abgeſchieden. Sie erſcheint als ein dünnflüſſiges, farbloſes Öl, das erſt über 80° ins Sieden geräth, dabei unzerſetzt verdampft und noch unter 0° flüſſig bleibt. Die wäſſerige Löſung verdampft leichter, als die Säure. Die Delphinſäure riecht ſtark nach Eſſigſäure, Butterſäure und altem Delphinöl, ſchmeckt brennend ſauer, hernach dem verſüßten Salpetergeiſt ähnlich, und fleckt die Zunge weiß. Sie röthet ſtark Lackmus und macht auf Papier Fettflecken. In einer luftthaltigen Flaſche aufbewahrt, zerſetzt ſie ſich allmählig unter Entwicklung eines Geruch nach mit Fiſchthran bereitetem Leder. Entzündet brennt ſie mit Flamme und Ruß. Mit Baſen bildet ſie im Beiſeyn von Waſſer die delphinſauren Salze, welche ſchwerer löslich ſind, als die

Digitized by Google

Salze der früher genannten flüchtigen Fettsäuren. Die Delphinsäure besteht aus 10 At. Kohlenst., 15 At. Wasserst. und 3 At. Sauerstoff.

Die Crotonsäure, welche aus dem Öl der Samen von Croton Tiglium durch Verseifung gewonnen wird und deren schon oben bei Ol. Crotonis (s. S. 127) gedacht worden ist, bildet mit den Basen leicht auflösliche Salze, die geruchlos sind.

Die Sabadillsäure, aus dem fetten Öl der Sabadillsamen (von Veratrum Sabadilla) auf ähnliche Weise gewonnen, sublimirt in weißen, perlmutterglänzenden Nadeln, welche bei 16° schmelzen, dann sogleich sublimiren, sehr unangenehm der Buttersäure ähnlich riechen und in Wasser, Alkohol, Äther und Olen sich leicht lösen. Die sabadillsauren Salze verhalten sich den buttersauren ähnlich.

Die früher sogenannte Fettsäure, welche Thenard aus dem bei der trocknen Destillation fettiger Körper erhaltenen Brandöl mit heißem Wasser auszog, dann mit Bleizucker fällte und aus dieser Verbindung mit Schwefelsäure ausschied, erklärte später Berzellius für unreine Benzoesäure. Neuerdings suchten Dumas und Peligot (Ann. de Ch. et de Ph. LVII. 332) die Verschiedenheit derselben von der Benzoesäure und ihre Eigenthümlichkeit darzuthun, wogegen jedoch Berzelius (Jahresber. 15. S. 275) erinnert, daß, wenn man diese Fettsäure mit Kali sättigt und das dabei entstehende eingetrocknete Salz in absolutem Alkohol auflöst, aus dem aufgelösten Salz eine Säure erhalten wird, welche alle Eigenschaften der Benzoesäure besitzt, wobei aber eine Portion eines andern Salzes ungelöst bleibt, welches durch doppelte Wahlverwandtschaft die Niederschläge erzeugt, durch welche die Fettsäure in ihrem rohen Zustande sich von der reinen Benzoesäure unterscheidet.

Zu den Fettsäuren wird auch das Wurstgift und das Käsegift gezählt. Kerner („das Fettgift und seine Wirkungen") glaubt, daß das Gift der verdorbenen Würste in einem eigenthümlich veränderten Fett besteht. Auch Buchner (d. Toxicologie S. 135) stimmt dieser Meinung bei, daß das Gift in einer eigenen Verderbniß des Fettes liege und nennt dasselbe Wurstfettsäure. Diesem Wurstgifte sehr ähnlich ist auch das Käsegift, sowohl in Hinsicht seiner Entstehung, als auch Eigenschaft und Wirkung. Die Isolirung dieses giftigen Princips ist jedoch noch nicht gelungen. Überhaupt ist es noch sehr zweifelhaft, ob das Wurst- und Käsegift wirklich zu den Fettsäuren gehöre, und es ist sehr wahrscheinlich, daß in diesen Giften vorzüglich ein großer Gehalt an Stickstoff die giftigen Eigenschaften bedinge. Kerner war daher auch der Meinung, daß durch den chemischen Entmischungsproceß in dem verdorbenen Käse und den Würsten ein dem Welter'schen Bitter ähnlicher Stoff entstehe. Bley (Arch. d. Pharm. X. S. 272) destillirte eine Portion des mit destill. Wasser zerriebenen giftigen Käses und erhielt ein käseartig ammoniakalisch, alkalisch reagirendes Destillat, welches auf Kalizusatz Ammoniak entwickelte und mit Silbersalpeter und Bleizucker weiße, in Salpeters. unlösliche Niederschläge erzeugte. Der Rückstand, welcher sauer reagirte, wurde mit destill. Wasser ausgekocht, filtrirt, das Filtrat mit sau-

Digitized by Google

rem essigs. Blei gefällt, mit etwas Thierkohle behandelt, durch Schwefelwasserstoff von Blei, durch Erhitzen von Essigsäure befreit. Die filtrirte Flüssigkeit ließ beim Verdunsten eine gummiartige, schmutzig weißgelbe Masse zurück, welche sich über der Flamme unter säuerlich empyreumatischem Geruch aufblähte und wenig Kohle hinterließ. Die Auflösung der Masse war von Blei völlig frei, reagirte stark sauer und gab mit Silbersalpeter einen gelblichweißen, nach einigen Stunden sich etwas röthlich färbenden Niederschlag. Übrigens stimmte diese Masse fast ganz mit jener Käsesäure überein, welche man erhält, wenn man den durch Essigsäure aus der Milch abgeschiedenen Käse bei + 8° R. unter öfterer Erneuerung der überstehenden wässerigen Flüssigkeit längere Zeit an der Luft stehen läßt und dann abdunstet. Eine andere Menge dieses giftigen Käses wurde mit Alkohol von 80 PC. bei 20° unter öfterem Umschütteln ausgezogen. Die alkoholische Lösung trübte sich durch Wasserzusatz milchig und schied in der Ruhe eine flockige, beim Erhitzen unangenehm fettartig riechende Substanz aus. Die Auflösung wurde durch Bleizucker gefällt, der Niederschlag durch Salzsäure zerlegt und aus der Flüssigkeit durch Wasser feine Flocken geschieden, welche, auf dem Filter gesammelt und mit destill. Wasser ausgesüßt, ein gelbliches Ansehen hatten, Fettconsistenz, Fettgeruch und Fettgeschmack zeigten, sich in heißem Alkohol lösten, in der Flamme unangenehm fettartig riechende Dämpfe gaben, schmolzen und mit rußender Flamme verbrannten.

An die Seifen schließen sich ähnliche Zusammensetzungen aus Harz und Alkali an, von denen einige als Arzneimittel im Gebrauch sind. 1.) Sapo guajacinus, Guajakseife. Man löse in einer mit der doppelten Menge destill. Wassers erhitzten Kalilauge gepulvertes Guajakharz bis zur Sättigung auf, seihe die Auflösung durch Leinwand und dampfe sie in gelinder Wärme zur Pillenconsistenz ab. Die erhaltene Seife besitzt eine grünbraune Farbe, alkalisch kratzenden Geschmack, Guajakgeruch und ist in Alkohol und Wasser mit grünbrauner Farbe vollkommen löslich. Nach ähnlicher Vorschrift kann auch die hier und da noch gebräuchliche Ammoniakseife, die Guttäseife und andere Harzseifen bereitet werden.

2.) Sapo Starkeyanus, Sapo chemicus Starkeyi, Starkey'sche Seife. Nach der ursprünglichen Bereitungsweise übergießt man in einer Phiole Ätzkali einige Finger hoch mit Terpentinöl, läßt die Mischung unter öfterem Umrühren 5—6 Monate stehen und scheidet dann die seifenartige Verbindung ab. Die Arbeit läßt sich abkürzen, wenn man 1 Theil Ätzkali in seinem gleichen Gewicht Wasser auflöst, in einem Kolben mit der 4 bis 6fachen Menge Terpentinöl übergießt und, nachdem dieser mit Helm und Vorlage versehen worden, nach vorgängiger Digestion das Öl so oft wiederholt abzieht, bis das Kali alle Schärfe verloren und der Rückstand eine seifenartige Beschaffenheit angenommen hat. Das Terpentinöl geht bei diesem Proceß zum Theil durch Aufnahme von Sauerstoff in Harz über, welches sich nun mit dem vorhandenen Ätzkali zu einer Harzseife verbindet; ein

Digitized by Google

anderer Theil des Öls verflüchtigt ſich unzerſetzt. Eine ähnliche Seife wird durch unmittelbare Einwirkung einer Ätzlauge auf Terpentin gebildet. — Der Sapo chemicus Dippelii (welcher erhalten wird, wenn man 1 Pf. kohlenſaures Kali, ¼ Pf. Schwefelantimon und 3 Unzen zerſchnittene Kupferbleche zuſammenſchmilzt, die erhaltenen Schlacken noch heiß zerſtößt, dann mit 9 Unzen oder ſo viel als nöthig iſt Wachholderbeeröl oder Terpentinöl zu einem Brei anrührt, auf dieſen ein paar Querfinger hoch Alkohol gießt und einige Tage lang digerirt, hierauf den gefärbten Spiritus wieder abgießt, die Infuſion mit neuem Alkohol 2 bis 3 Mal wiederholt und zuletzt einen Theil Alkohol von den erhaltenen Auszügen abdeſtillirt, damit der Rückſtand eine geſättigte Tinktur darſtellt,) iſt eine Auflöſung der aus dem harzigen Theil des Terpentinöls und aus dem durch Einwirkung des Ätzkalis auf den Alkohol gebildeten Harzes mit Ätzkali entſtandenen Seife in Alkohol. Dieſes Präparat ſtellt eine rothbraune Tinktur dar, hat einen Geruch nach Terpentinöl, einen ſcharfen alkaliſchen Geſchmack und zeigt alkaliſche Reaktion. Zur Trockne abgedampft, hinterläßt es eine braune, harzglänzende, an manchen Stellen weiß ausſehende Maſſe, die ſich in Waſſer mit brauner Farbe klar auflöſt. — Beim Zuſammenſchmelzen obiger Materialien verbindet ſich das Kupfer mit dem Schwefel des Schwefelantimons, metalliſches Antimon wird frei und ein Theil Antimon, Schwefel und Kupfer werden oxydirt, Kohlenoxydgas entweicht und Ätzkali entſteht, welches ſich dann mit dem Harz des Terpentinöls und dem aus dem Alkohol gebildeten zur Seife vereinigt. Eine mit dem Sapo chemicus Dippelii gleichkommende Tinktur wird nach Voit (B. Rep. XLIX. S. 39) erhalten, wenn man zerriebenes Ätzkali mit Terpentinöl zum Brei anrührt und dieſen in der Wärme mit Alkohol digerirt. — Eine Kamphorſeife entſteht, wenn man nach Bindheim (v. Crell's neuſte Entdeck. II. 114) 2 Drachmen Kampher in 6 Drachmen Mandelöl auflöſt, dann mit 2 Drachmen Ätzkali, das vorher in 3 Unzen Waſſer aufgelöſt worden, vermiſcht und das Ganze bis zur Verdampfung der Feuchtigkeit über ſchwachem Feuer erhält. Eine andere Art von Kamphorſeife wird nach Stikel erhalten, wenn man 16 Unzen mediziniſche Seife mit 16 Unzen Waſſer bis zur feinen Zertheilung der Seife vermengt, und dieſem Gemenge 1 bis 2 Unzen Kampher, der vorher in 5 Unzen Olivenöl aufgelöſt worden, zuſetzt, ſo daß das Ganze Salbenconſiſtenz erhält.

Das ſchon oben erwähnte Linimentum volatile verwandelt ſich erſt nach monatlichem Stehen in verſchloſſenen Gefäßen in eine wahre Ammoniakſeife. Das Ammoniak beſitzt überhaupt ein nur ſchwaches Vermögen, Öle und Fette zu ſaponifiziren, ſo daß eine Miſchung von Salmiakgeiſt und Schweinefett ſelbſt nach 14monatlicher Berührung in der Kälte ſich blos dem 12. Theil nach in Seife verwandelt hatte. Beſſer läßt ſich eine Ammoniakſeife durch Zerlegung einer Kali- oder Natrumſeifenlöſung mittelſt Salmiaks oder eines andern Ammoniakſalzes darſtellen, wo ſie ſich nach Berthollet als eine ſtechend ſchmeckende, in Waſſer weniger als in Alkohol lösliche, ölartige

Digitized by Google

Masse auf der Oberfläche abscheidet, welche allmählig an der Luft austrocknet. — Das Verseifungsvermögen der alkalischen Erden ist aber wieder sehr stark; nur liefern sie in Wasser unauflösliche Seifen, die gewöhnlich schmierig, klebend und zum Theil in Alkohol löslich sind. Unter den schweren Metalloxyden haben besonders Alaunerde, Bleioxyd und Zinkoxyd die Eigenschaft, mit Fetten und Ölen Seifen zu bilden, wohin namentlich die Bleipflaster (s. 1. B. S. 623) gehören. Eine Alaunerdeseife, die zur Bereitung des Alaunerdeseifenpapiers dient, wird erhalten, wenn man 1 Theil Hausseife in 40 Theilen heißem Wasser auflöst, in die heiße, aber nicht kochende Auflösung derselben gut geleimtes Papier eintaucht und dann schnell aus dieser in eine heiße Auflösung von 1½ Theilen Alaun in 25 Theilen Wasser bringt, worauf es an der Luft frei aufgehangen und getrocknet wird. Dieses Papier läßt, wie das Wachspapier, keine Feuchtigkeit durch und läßt sich eben so wie dieses benutzen. — Zu den seifenartigen Substanzen gehört auch ferner das schon oben S. 153 beschriebene Fettwachs, die sogenannte Leichenseife.

Unter dem Namen saure Seife, Sapo acidus, war früher ein Präparat officinell, welches als ein Gemenge aus Fettsäuren in Verbindung mit Schwefelsäure anzusehen ist. Zur Bereitung desselben setzte man zu 2 Unzen zerflossener Cacaobutter oder zu eben so viel Mandelöl in einem Porcellanmörser unter stetem Reiben eine Unze rectificirte Vitriolsäure, jedoch mit der Vorsicht, daß man die Säure den Fettigkeiten nur tropfenweise zumischt. Es entsteht eine gelbliche Masse, die einige Zeit der Luft auszusetzen ist, damit sich die überschüssige Säure absondern kann. Nach Entfernung derselben löst man den gelblichen Rückstand in kochendem Wasser auf, läßt die Auflösung in einem porcellanenen Topf erkalten, wo sich daraus weiße Flocken absondern, die man durch nochmalige Behandlung mit Wasser reinigt und dann in einem Glas unter obigem Namen aufbewahrt. Die saure Seife ist weiß und in Alkohol, so wie in kochendem Wasser, auflöslich.

Fremy (Journ. de chim. med. Juin 1836. S. 308), der die Wirkung der Schwefelsäure auf Fette und Öle untersuchte, fand, daß, wenn man die zähe, fettartige Masse, welche bei vorsichtiger Behandlung des Oliven- oder Mandelöls mit der Hälfte Vitriolsäure entsteht, mit der 6fachen Menge des angewandten Öls Wasser digerirt, 2 Schichten entstehen, nehmlich eine untere, bestehend aus wässeriger Schwefelsäure und Glycerinschwefelsäure, und eine obere, syrupartige, die sich in ihrem Volumen Wasser nicht auflöst, sobald Säure in großem Überschuß vorhanden ist, dies aber sogleich thut, wenn man die Säure durch Auswaschen entfernt hat. Die Lösung enthält dann 3 Säuren: Stearinschwefelsäure, Margarinschwefelsäure und Ölschwefelsäure, zersetzt sich aber beim Stehen an der Luft, indem sich Schwefelsäure wieder bildet und 3 neue Fettsäuren sich niederschlagen. Die Stearin- und Margarinschwefelsäure sind am wenigsten stabil und zersetzen sich in 24, höchstens 48 Stunden; die beiden sich aus ihnen niederschlagenden fetten Säuren sind fest und werden so leicht von der dritten, sich

Digitized by Google

ſpäter ausſcheidenden flüſſigen Säure getrennt. Unter einander trennt man die beiden feſten Säuren durch kochenden Alkohol, in dem ſie beide löslich ſind; beim Erkalten kryſtalliſirt die eine in Körnern, die andere kryſtalliſirt erſt beim Verdunſten des Alkohols. Die erſte nennt Fremy Metamargarinſäure, die zweite Hydroſtearinſäure, die dritte (ſyrupartige) Hydrölſäure.

Silicea. Kieſelerde.

Die Kieſelerde macht einen Hauptbeſtandtheil unſeres Planeten aus. Sie kommt faſt ganz rein als Bergkryſtall, Quarz, Feuerſtein u. ſ. w., theils in Verbindung mit andern Erden und Metalloxyden vor, mit dieſen zum Theil ganze Gebirgsmaſſen bildend. Der edle Opal iſt ganz reine Kieſelerde. Auch in der organiſchen Natur iſt dieſelbe vorhanden. So trifft man ſie in den Pflanzen und vorzüglich im Oberhäutchen ſehr rauh anzufühlender Gewächſe an; ſelbſt im thieriſchen Körper, z. B. in den Zähnen, im Harn und Blaſenſtein u. ſ. w. iſt ſie zu finden. Endlich iſt ſie auch im Waſſer ſehr vieler Quellen, vorzüglich der heißen, aufgelöſt enthalten. Reine Kieſelerde wird dargeſtellt, wenn man ganz fein gepulverten Bergkryſtall, Quarz oder ganz weißen, mit Waſſer ausgewaſchenen und getrockneten Sand mit dem 4fachen Gewicht kohlenſaurem Kali oder Natrum aufs beſte vermengt und in einem Schmelztiegel bis zum Schmelzen des Gemenges erhitzt. Sobald die Maſſe zu ſchmelzen anfängt, ſteigt ſie ſtark auf, weshalb auch der Schmelztiegel nur zur Hälfte damit angefüllt werden darf. Das Feuer iſt nun ſo lange zu unterhalten, bis alles Aufſchäumen nachgelaſſen hat und die Maſſe ruhig fließt. Man löſt hierauf dieſelbe in 20 Theilen kochendem Waſſer auf, neutraliſirt die Auflöſung mit Salzſäure, filtrirt und verdampft das Filtrat bis zur Trockne. Aus dem Rückſtand entfernt man durchs Auswaſchen mit ſalzſäurehaltigem Waſſer das Eiſenoxyd, die Thonerde und das neugebildete Chlorkalium, worauf man die ungelöſt bleibende reine Kieſelerde trocknet und glüht. Beim Zuſammenſchmelzen des kohlenſauren Alkali mit der Kieſelerde verbindet ſich letztere, die ſich gegen Alkalien wie eine Säure verhält, mit dem Alkali zu einem im Waſſer auflöslichen Salz, aus welchem die zugeſetzte Salzſäure die Erde wieder ausſcheidet, die in der Flüſſigkeit gelöſt bleibt, durchs Verdunſten bis zur Trockne und durch Glühen aber in Waſſer unauflöslich wird. Man kann auch reine Kieſelerde darſtellen, wenn man ganz fein gepulverten Bergkryſtall oder Quarz mit Königswaſſer ſo oft digerirt, als dies mit Alkali einen Niederſchlag gibt, das rückſtändige Pulver auslaugt, trocknet und glüht. Aus dem Angeführten iſt ſchon erſichtlich, daß die Kieſelerde in Säuren und Waſſer unlöslich, unter andern Umſtänden aber löslich iſt, und dann wieder unlöslich wird.

Die unlösliche Kieſelerde, nach Berzelius a.) Kieſelſäure, iſt ein feines weißes Pulver, das ſich rauh anfühlt, zwiſchen den Zähnen knirſcht und weder Geruch noch Geſchmack beſitzt. Das ſpec. Gew. derſelben be-

Digitized by Google

trägt 2,66. Sie ist in Wasser, in Säuren, die Flußsäure ausgenommen, und in den meisten Flüssigkeiten völlig unauflöslich, auch im gewöhnlichen Ofenfeuer unschmelzbar, schmilzt aber in einer mit Sauerstoffgas angefachten Alkoholflamme zu einem farblosen Glas. Die natürlich vorkommende ist häufig krystallisirt in sechsseitigen Prismen mit sechs Flächen zugespitzt, zuweilen in doppelt-sechsseitigen Pyramiden; sie ist sehr hart und gibt am Stahl Funken.

Die lösliche Kieselerde, nach Berzelius b.) Kieselsäure, erhält man am reinsten durch Zerlegung des Wassers mit dem weiter unten zu beschreibenden Schwefelkiesel, wobei sich Hydrothionsäure gasförmig entwickelt, und die b.) Kieselerde aufgelöst bleibt. Wird die Lösung concentrirt, so bildet sie eine gallertartige Masse, welche nicht, wie man zeither glaubte, Kieselerdehydrat ist, sondern nur hygroscopisches Wasser hält und beim Verdunsten mit Zusatz von Säuren unlöslich wird. Die reinen und kohlensauren Alkalien verwandeln nicht allein auf trocknem, sondern auch auf nassem Wege die unlösliche Kieselerde in auflösliche. Man erhält daher letztere auch, wenn man die mit Salzsäure neutralisirte Auflösung der Kieselerde in Alkalien auf ein kleineres Volumen zurückbringt, als einen gallertartigen Niederschlag. Durch Auswaschen desselben mit angesäuertem Wasser läßt sich die lösliche Kieselerde rein erhalten; durchs Austrocknen an der Luft erscheint sie dann als ein weißes, zartes Pulver, welches sich mit Wasser zu einem Teig anmachen läßt, der jedoch keine Zähigkeit besitzt. Mittelst der kohlensauren Alkalien scheint die Kieselerde in den alkalischen heißen Quellen aufgelöst zu seyn; in den nicht alkalischen ist sie in bloßem Wasser gelöst. Fast alle Quellen enthalten Kieselerde; in einigen ist sie der vorwaltende Bestandtheil und durch Verdünstung des Wassers darstellbar. In dem heißen alkalischen Wasser von Reikum auf Island sind in 100 K. Z. W. 9 Gran davon enthalten; bei den kochenden Springquellen des Geysers setzt sich der Kieselsinter oder Kieseltulf ab, der aus Kieselerde mit 1,5 PC. Thonerde und 0,5 PC. Eisenoxyd besteht.

Die Kieselerde ist vor dem Löthrohr auf der Kohle völlig unveränderlich; von Borax wird sie aber, obwohl sehr langsam, zu einem klaren, farblosen, unveränderlichen Glase aufgelöst. Das Phosphorsalz hat nur sehr wenig Wirkung auf sie; doch wird sie davon etwas durchscheinend. Von Kobaltsolution wird sie im Feuer schwach bläulich bis dunkelgrau und schwarz gefärbt. Die Kieselerde verbindet sich auf trocknem Wege mit einigen Säuren, wie Borarsäure, Phosphorsäure, zu glasartigen Verbindungen. Sie hat aber große Verwandtschaft zu den Alkalien, Erden und Metalloxyden. Die natürlich vorkommenden Kieselerdeverbindungen (Silicate) enthalten gewöhnlich unlösliche Kieselerde und können nur durch Alkalien aufgeschlossen werden; nur die Granaten, welche durch Schmelzen in kieselsaure Salze verwandelt werden, und die Zeolithen, die schon mit der löslichen Kieselerde verbunden vorkommen, sind ausgenommen. Diese letztern gelatiniren mit den Säuren, während diejenigen Verbindungen, welche unlösliche Kieselerde enthalten, von den Säuren nicht angegriffen werden. Durch Schmelzen geht

Digitized by Google

aber die lösliche Kieſelerde in jenen Verbindungen in die unlösliche über. Die natürlichen Silicate ſchmelzen theils für ſich, theils nicht. Von Borax werden ſie im Feuer häufig aufgelöſt, gewöhnlich mit Färbung durch Metalloxyde, von Phosphorſalz aber mehr oder weniger ſo zerlegt, daß die Kieſelerde als eine voluminöſe durchſcheinende Maſſe (als ſog. Kieſelſkelet) unaufgelöſt in der Perle liegen bleibt. Von Natrum werden ſie in der Glühhitze ſämmtlich, öfters aber erſt nach dem Zerreiben zerlegt, indem b.) kieſelſaures Natrum entſteht. Saure kieſelſaure Salze geben mit einer ausreichenden Menge von Natrum klare Gläſer, neutrale oder baſiſche aber nur unvollkommen ſchmelzende Maſſen. Die letztern werden von verdünnter Salzſäure vollſtändig aufgelöſt. Werden ſie mit gepulvertem Flußſpath gemengt und mit Vitriolöl übergoſſen, ſo entweicht beim Erhitzen im Platinlöffel Fluorkieſel in dichten weißen Dämpfen. Die künſtlichen Silicate, auf trocknem Wege mit reinen oder kohlenſauren feuerbeſtändigen Alkalien gebildet, ſind feuerbeſtändig, bei vorherrſchender Kieſelerde unlöslich, mehr oder weniger ſchmelzbar, zum Theil durchſichtig (ſ. unten Glas), bei vorherrſchender Baſe löslich (Kieſelfeuchtigkeit). Die auf naſſem Wege (durch Kochen der Kieſelerde mit Ätzalkalien und Waſſer) bereiteten kieſelſauren Alkalien ſind in Waſſer löslich, leicht zerlegbar; nach dem Glühen aber, wie die vorigen, ſchwer zu zerſetzen. Dieſe Salze ſind alſo, wie die beiden Erden ſelbſt, iſomere Körper. Das Ammoniak wirkt im gasförmigen Zuſtande nicht auf die Kieſelerde; wäſſeriges reines Ammoniak löſt jedoch die friſchgefällte Kieſelerde auf, kohlenſaures nur ſehr wenig. Zu der Alaunerde beſitzt die Kieſelerde eine ſtarke Verwandtſchaft (ſ. 1. B. S. 316); die verſchiedenen Arten von Thon enthalten neben zufälligen Beimengungen beide Erden in verſchiedenem Verhältniß. — Mit der Baryterde verbindet ſich die Kieſelerde in der Glühhitze; das Barytwaſſer löſt aber nur wenig von derſelben auf. Die Kieſelfeuchtigkeit fällt aber aus dem Barytwaſſer den Baryt zum Kieſelbaryt. Kalk- und Kieſelerde geben, der Weißglühhitze ausgeſetzt, eine geſchmolzene, weiße, an den Kanten durchſcheinende Maſſe. Der Tafelſpath iſt kieſelſaure Kalkerde. Kieſelfeuchtigkeit fällt aus dem Kalkwaſſer die Kalkerde zum Kieſelkalk; friſchgefällte Kieſelerde fällt aus dem Kalkwaſſer den Kalk, und dieſe Verbindung wird durch Kohlenſäure nicht zerlegt. Desgleichen wird das Strontianwaſſer ebenfalls durch Kieſelfeuchtigkeit gefällt.

Die Kieſelerde beſteht aus einem eigenthümlichen Radikal, dem Kieſel (Silicium), und Sauerſtoff. Der Kieſel, ein einfacher, ſich dem Boron anreihender Körper, wird abgeſondert dargeſtellt entweder durch Einwirkung von Kalium auf Fluorkieſelgas oder auf trocknes Fluorkieſelkalium (welches durch Sättigung der wäſſerigen Kieſelflußſäure mit Kali darzuſtellen iſt) beim Erhitzen, oder auch, indem Chlorkieſel über erhitztes Kalium geleitet wird. Der Kieſel iſt nach dem Auswaſchen und Trocknen ein dunkelbraunes, dem Boron ſehr ähnliches, ſtark abfärbendes, die Electrizität nicht leitendes Pulver, das weder Geruch noch Geſchmack beſitzt. Er iſt unſchmelzbar, wird aber durch ſtarkes Erhitzen dichter, ſchwerer und tiefer gefärbt. Vor dem Erhitzen kann er an

Digitized by Google

der Luft leicht entzündet werden und brennt lebhaft fort, indem er sich zu Kieselerde oxydirt, die dann einen andern Theil Kiesel vor der Berührung mit Sauerstoff schützt. In Sauerstoffgas brennt er mit sichtbarer Flamme, welche von Wasserstoff herrührt, da gleichzeitig auch Wasser gebildet wird. Der Wasserstoff, welchen der Kiesel enthält, rührt daher, daß, wenn Fluorsilicium durch Kalium zersetzt und die braune Masse mit Wasser ausgewaschen wird, ein Theil des durch das überschüssige Kalium aus dem Wasser freigemachten Wasserstoffs an das Silicium tritt. Er wird in der Kälte nur von liquider Kieselflußsäure unter starker Wasserstoffgasentwicklung und mit Hülfe der Wärme nur von concentrirter Ätzlauge aufgelöst. Der geglühte Kiesel erleidet von diesen Flüssigkeiten keine Veränderung, ist schwerer, als Vitriolöl, kann selbst beim Glühen in Sauerstoffgas nicht entzündet werden und ist nur in einem Gemenge von Flußsäure und Salpetersäure unter Salpetergasentwicklung auflöslich. Vollkommen wird das Silicium nur durch Erhitzen eines Gemenges desselben mit einer nicht zu großen Menge eines kohlensauren fixen Alkalis oder geschmolzenen Ätzkalis zu Kieselerde oxydirt, wobei Feuererscheinung und schwache Verpuffung erfolgt. Die gebildete Kieselerde vereinigt sich sogleich mit dem Alkali. Geschieht die Oxydation des Kiesels mittelst Ätzalkalien, so erfolgt dieselbe auf Kosten des in dem Ätzalkali enthaltenen Wassers unter Wasserstoffgasentwicklung; bei Anwendung der kohlensauren Alkalien dagegen tritt die Kohlensäure Sauerstoff an den Kiesel ab; es entweicht Kohlenoxydgas und die neugebildete Verbindung der Kieselerde mit dem Alkali ist von reduzirter Kohle schwarz gefärbt. Diese Zersetzung der Kohlensäure geschieht deshalb leicht, weil der Kiesel dem Kohlenstoff an Verwandtschaftsstärke zum Sauerstoff vorgeht.

Das Silicium geht mit den andern einfachen Stoffen Verbindungen ein. Mit dem Kohlenstoff erhält man ihn oft verbunden bei der Reduktion desselben mit kohlehaltigem Kalium. Der **Kohlenstoffkiesel** ist dunkler, als Kiesel, und liefert beim Verbrennen auch Kohlensäure. — **Schwefelkiesel** entsteht, wenn Kiesel, selbst geglühter, in Schwefeldampf bis zum Weißglühen erhitzt wird, wo er mit rother Flamme verbrennt. Wie bei der Oxydation des Kiesels, ist es auch hier schwierig, die Verbindung vollständig zu bewirken, indem der bereits gebildete Schwefelkiefel den noch nicht verbundenen Kiesel vor der Einwirkung des Schwefels schützt. Das Produkt ist weiß, oder, wenn es mit unverbundenem Silicium vermengt ist, dunkelgrau, schlackig. Beim Glühen an der Luft oxydiren sich beide Stoffe, wobei die schweflige Säure entweicht. In trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es unveränderlich; in feuchter stößt es den Geruch nach Schwefelwasserstoff aus. Durch Wasser erfolgt die oben bei Darstellung der löslichen Kieselerde erwähnte Zersetzung des Schwefelkiesels. Es ist mit Schwefelcalcium verbindbar. — **Chlorkiesel** wird gebildet, wenn der Kiesel im Chlorgas verbrennt; am besten erhält man denselben, wenn über die aus Kieselerde, Kohle und Öl beim Glühen in einem bedeckten Tiegel gebildete und in kleine Stücke zerbrochene Masse, die in einer Porcellanröhre bis zum Glühen erhitzt worden, trock-

Digitized by Google

nes Chlorgas geleitet wird. Die Kohle verbindet ſich mit dem Sauerſtoff der Kieſelerde zu Kohlenoxyd, und das Chlor mit dem Kieſel zu dieſer Verbindung, welche in einer künſtlich abgekühlten Vorlage verdichtet wird. Durch Schütteln mit kaliumamalgamhaltigem Queckſilber und durch Deſtillation kann es rein erhalten werden. Der Chlorkieſel iſt eine gelbliche, ſehr flüchtige, an der Luft rauchende, Lakmus röthende Flüſſigkeit, von erſtickendem, dem Cyangas ähnlichem Geruch, welche etwas ſchwerer als Waſſer iſt und darin ſich in Salzſäure und gallertartige Kieſelerde verwandelt. In Waſſer wird der Chlorkieſel langſam aufgelöſt. In dem gasförmigen Chlorkieſel verbrennt das Kalium zu Kieſelkalium und Chlorkalium. — Bromkieſel, welcher entſteht, wenn man dampfförmiges Brom über ein glühendes Gemenge von Kieſelerde und Kohle leitet, ſtellt eine farbloſe, an der Luft rauchende, farbloſe, ätherartig riechende, bei — 12° erſtarrende Flüſſigkeit dar, welche durch Waſſer ſchnell in Bromwaſſerſtoffſäure und Kieſelerde zerlegt wird und mit Kalium bei gelinder Wärme explodirt. — Die Verbindung des Fluor mit Kieſel (Fluorkieſelgas) iſt bereits im 1. B. S. 801 beſchrieben worden. Die kryſtalliſirte Borarſäure verſchluckt das Fluorkieſelgas, damit ein weißes Pulver, den Fluorkieſel, mit Borarſäure darſtellend, welcher im Waſſer unter Wärmeentwicklung allmählig Kieſelerde im gallertartigen Zuſtande abſetzt und eine Auflöſung bildet, aus welcher Salzbaſen den Kieſel als Kieſelerde völlig ausſcheiden. Der Kieſel verbindet ſich nur im Entſtehungsmomente mit den Metallen, daher greift in einem Platintiegel reduzirter Kieſel das Platin heftig an, während ſchon iſolirter darin heftig geglüht werden kann, ohne das Platin anzufreſſen.

Eine merkwürdige Verbindung der Kieſelerde mit Zucker entſteht nach Oerſtedt, wenn man Zucker auf gallertartige Kieſelerde ſtreut. Der Zucker zerfließt ſchnell und gibt mit der Kieſelerde eine ganz durchſichtige, farbloſe Auflöſung von Honigconſiſtenz. Döbereiner fand dieſelbe nach einiger Zeit gänzlich in lauter 3 bis 4 Linien lange und 2 bis 3 Linien breite, milchweiße und überaus harte Tafeln angeſchoſſen. Der Kieſelſyrup röthet Lakmus, zwar nicht augenblicklich, aber doch nach einiger Zeit, wenn auch gleich die dazu angewandte Kieſelerdegallert vor dem Auspreſſen mit Ammoniak behandelt und nachher mehreremale mit Waſſer ausgepreßt worden war.

Wie ſchon erwähnt worden iſt, verbinden ſich die beiden feuerbeſtändigen Alkalien (Kali und Natrum) mit der Kieſelerde zu eigenthümlichen Zuſammenſetzungen, die bei vorwaltendem Alkali in Waſſer auflöslich, bei vorwaltender Kieſelerde aber darin unauflöslich ſind. Wird 1 Theil kohlenſaures Alkali mit 2 bis 3 Theilen Kieſelerde zuſammengeſchmolzen, ſo entſteht das ſo äußerſt wichtige Kunſtprodukt, das Glas (Vitrum), eine durchſichtige, ſpröde Maſſe, welche den Wirkungen des Waſſers, der Luft und den meiſten Säuren — die Flußſäure und Phosphorſäure ausgenommen — widerſteht und im Feuer unzerſtörbar iſt. Zum gemeinen weißen Glaſe wird

Digitized by Google

weißer Sand mit gereinigter Pottasche geschmolzen; das grüne Glas aber entsteht aus gewöhnlichem Sand mit roher Pottasche oder unausgelaugter Holzasche; zum feinern weißen Krystallglase dient dagegen der reinste gemahlene Quarz oder Feuerstein und gereinigtes kohlensaures Kali oder Natrum. Das Natrum gibt festere Gläser als das Kali. Diese Mischungen nennt man Glassätze, die vor dem Schmelzen 24 Stunden lang in einem besondern Ofen, den der Glasofen mit erhitzt, dem Calcinirofen, ausgeglüht werden, ohne daß sie in Fluß kommen, wo dann die ausgeglühte Masse den Namen Fritte bekommt. Es wird dadurch eine vollkommene Austrocknung des Gemenges und die Zerstörung brennbarer, färbender Theile, die das Glas schmutzig machen würden, bewirkt. Die Fritte wird nun in großen Häfen, den Glashäfen, und in besondern Öfen, den Glasschmelzöfen, geschmolzen, welches Schmelzen nicht nur mit starkem, sondern auch anhaltendem Feuer geschehen und so lange fortgesetzt werden muß, bis die Masse in einen ganz dünnen und gleichförmigen Fluß gekommen ist und eine herausgenommene Probe keine Blasen zeigt. Während des Schmelzens sondert sich auf der Oberfläche der fließenden Masse ein salziger Schaum ab, bestehend aus den in der Pottasche oder der Soda enthaltenen Salzen (schwefelsaurem Kali, Chlorkalium), die nicht in die Mischung des Glases mit eingehen können. Dieser Schaum wird sorgfältig abgeschöpft, weil er sonst im Glase kleine Knoten oder undurchsichtige Körner verursachen würde, und in besondern Gefäßen erkalten gelassen. Er macht eine feste, weiße, etwas löcherige Masse aus und ist unter dem Namen Glasgalle (Fel vitri) in den Apotheken zu finden. Die metallischen Theile, die der Sand und die Pottasche enthalten, und die kohligen Theile, welche die letztere zu enthalten pflegt, ertheilen dem Glase eine mehr oder weniger dunkle Farbe. So hat das grüne Glas seine Farbe dem darin enthaltenen Eisenoxyd oder Braunstein zu verdanken. Um die Farbe wegzunehmen, setzt man, jedoch nur allein beim weißen Glase, der geschmolzenen Masse etwas Salpeter, weißen Arsenik oder am gewöhnlichsten Braunstein zu, welcher letzterer in geringer Menge Gläser entfärbt, in größerer ihnen aber eine rothe Farbe ertheilt. Zur Beförderung des Schmelzens setzt man der Glasfritte Kalkerde oder Flußspath, auch wohl Bleioxyd zu. Bei feinen Gläsern bedient man sich auch des Borax als Flußmittel. Die gereinigte und gut geflossene Glasmasse wird nun aus freier Hand oder in Formen geblasen und mit Hülfe sehr einfacher Werkzeuge, des Blaserohrs, der Scheere und der Zange, in beliebige Gestalten gebildet. Damit die gläsernen Geräthschaften nicht zu spröde werden, muß man sorgfältig die zu schnelle Abkühlung derselben verhüten, welches dadurch geschieht, daß man die fertigen Gläser, nachdem sie ausgebildet sind, in einen andern, mäßig heißen Ofen, den Kühlofen, bringt, wo sie einige Zeit verweilen und langsam erkalten. Man nennt dies Verfahren das Abkühlen des Glases. Wird das Glas plötzlich abgekühlt, so erhält es eine ausnehmende Sprödigkeit. Die sogenannten Bologneserflaschen, welche man nicht im Kühlofen, sondern an der freien Luft erkalten läßt, werden dadurch so spröde, daß, wenn man

Digitized by Google

einen ſcharfen Splitter eines Feuerſteins in dieſelben wirft, ſie ſogleich zerſpringen. Dieſe Sprödigkeit rührt wahrſcheinlich von einer zu großen Spannung der Theile her, die das Glas beim Erkalten erhält. Die Glastropfen, welche man erhält, wenn man die ſchon zähe werdende Glasmaſſe in kaltes Waſſer fallen läßt, wodurch ſie eine länglichtrunde Geſtalt und einen Schwanz erhält, ſind ſo ſpröde, daß, wenn man den Schwanz abbricht, der ganze Tropfen in viele Stücke zerbricht. Läßt man Glas, beſonders von den gröbern Sorten, in großen Maſſen langſam abkühlen, ſo nimmt es eine undurchſichtige, kryſtalliniſche Form an. Das Gefüge deſſelben iſt faſerig, und das Ganze hat ſehr viele Ähnlichkeit mit dem Gefüge des Zeoliths.

Das zu großen Spiegeln beſtimmte Glas wird aus ſehr reinen Ingredienſien bereitet, ſehr lange in Fluß erhalten und dann auf eine dicke Kupferplatte ausgegoſſen, die auf einem Geſtelle mit Rollen ruht und durch darunter befindliche Kohlen erwärmt wird. Die verlangte Größe wird ihnen dadurch gegeben, daß man um den Raum, den der Spiegel einnehmen ſoll, erwärmte metalliſche Leiſten legt, dann, ſo wie das Glas darauf ausgegoſſen worden iſt, eine ſtarke, heißgemachte Walze von Metall darüber hinrollt, wo das überſchüſſige Glas in ein mit Waſſer gefülltes Gefäß abfließt. Auf dieſe Weiſe werden mehrere Platten hinter einander gegoſſen, die dann ſogleich in den Kühlofen kommen.

Um die Gläſer in Rückſicht der Schönheit, Glätte und des Vermögens, die Lichtſtrahlen ſtärker zu brechen, zu verbeſſern, ſetzt man denſelben als Schmelzungsmittel Bleioxyd zu, und ein ſolches Glas pflegt man Kryſtall oder Kryſtallglas zu nennen. Das Flintglas der Engländer, welches zur Bereitung der achromatiſchen Fernröhre Anwendung findet, wird aus 24 Theilen feingepulverten Feuerſteinen, 7 Th. rothem Bleioxyd und 8 Th. Salpeter zuſammengeſchmolzen. Dumas (Annal. de Ch. et de Ph. XLIV. 144) hat eine Unterſuchung über verſchiedene der gewöhnlicheren Glasſorten mitgetheilt, deren allgemeines Reſultat dieſes iſt, daß der größere Theil der Glasſorten aus Quadriſilicaten von Kalkerde und Kali beſteht, oder von Kalkerde und Natrum, in veränderlichen relativen Proportionen, und in der Regel mehr oder weniger gemengt mit Triſilicat von Thonerde, welche letztere theils von dem Kieſelſand und Feldſpath, hauptſächlich aber von den Glashäfen herrührt, worin das Glas geſchmolzen wird. Dieſer Thonerdegehalt beträgt zwiſchen 10 und 2 Procent. In dieſen Glasarten beträgt der Gehalt der Kieſelerde 68 bis 69 Procent. Nach Berthier iſt die Zuſammenſetzung des Glaſes weniger genau mit beſtimmten Atom-Verhältniſſen übereinkommend, ſondern variirend, wie es ſchon die gewöhnlichen, nicht nach theoretiſchen Principien gemachten Fabrikations-Vorſchriften vermuthen laſſen.

Das Glas iſt ſehr ſpröde, wird es aber der Glühhitze ausgeſetzt, ſo erweicht es ſich und läßt ſich zu den feinſten Fäden ausziehen. Dieſe Eigenſchaft macht es zu mancherlei Anwendungen, zur Verfertigung mehrerer phyſikaliſchen Werkzeuge u. ſ. w. äußerſt geſchickt. Das Glas iſt äußerſt elaſtiſch und daher einer der klingendſten Körper. Das Waſſer hat nur bei lange

Digitized by Google

anhaltendem Sieden einige Wirkung auf das Glas. Es reagirt faſt immer alkaliſch, wie ſchon Scheele bemerkte und Griffith aufs neue beſtättigt fand. Vor dem Schmelzen, wo es ſich erweicht, kann man eine Vereinigung mehrerer Glasſtücke bewirken. Lange jedoch vor der Hitze des Erweichens wird das Glas rauh, gewiſſermaſſen klebrig. Legt man auf einen glatten Glasſtreifen einen andern, der leicht und ohne Reibung darüber hingleitet, und erwärmt beide, ſo tritt bald ein Moment ein, wo das Gleiten aufhört oder doch eine größere Neigung erfordert. So laſſen ſich auch 2 friſchgeblaſene und in der Spiritusflamme erwärmte Thermometerkugeln anfangs leicht an und übereinander verſchieben, allmählig laſſen ſie dies nicht mehr zu, ſie haften an den Berührungspunkten feſt, und drückt man ſie fort, ſo ritzen ſie ihre Oberflächen. Eine merkwürdige Veränderung erleidet das Glas, wenn man es mit fein gepulvertem Gyps, oder ausgelaugter Aſche, oder feinem Sand, oder Pfeifenthon auf ſeiner ganzen Oberfläche umgibt, überdies alle Höhlungen des Glaſes mit dieſem Pulver ausfüllt, es in einen Schmelztiegel bringt, deſſen Boden gleichfalls mit dem Pulver bedeckt iſt, und es ringsum damit umſchüttet, auch noch einige Zoll hoch damit bedeckt, und in dieſem Zuſtande es dem Feuer ausſetzt. Wirkt nun die Weißglühhitze mehrere Stunden darauf ein, ſo nimmt das Glas nach und nach eine kryſtalliniſche Struktur an, bei welcher Faſern ſenkrecht nach der äußern Oberfläche gehen. Je länger das Stück in dieſer Lage bleibt, je tiefer dringt dieſe Veränderung von jeder der Oberflächen an in das Innere ein, bis ſie endlich in der Mitte der Dicke zuſammentreffen. Bei noch länger andauernder Hitze wird das faſerige Gefüge etwas körnig, und die Körner werden in der Mitte größer und abgeſondert; zuweilen ſcheidet ſich das Stück auch in der Mitte der Dicke. Iſt dieſe Veränderung vollendet, ſo hat das Glas ſeine Natur in Anſehung der Wirkung der Hitze ſehr verändert. Es iſt nehmlich jetzt in den Schmelzöfen der Glashütten unſchmelzbar, kann rothglühend in Waſſer getaucht werden, ohne zu ſpringen, iſt äußerſt hart, mit dem Stahl Funken gebend, ſchneidet Glas und wird von keiner Feile angegriffen. Nach ſeinem Entdecker Reaumür wird dieſes Glas Reaumür'ſches Porcellan genannt. Das Glas erleidet auch eine Veränderung, wenn gleiche Theile ſalpeterſaures und ſalzſaures Ammoniak zwiſchen 2 Uhrgläſern geſchmolzen werden; das untere wird dabei faſt bis zur Hälfte ſeiner Dicke zerfreſſen, und die Wirkung erſtreckt ſelbſt auf das andere. Die Hitze einer Spirituslampe iſt dazu hinreichend. Dieſe Corroſion beruht auf einer gänzlichen Entziehung des Alkali, ſo daß die Kieſelerde des Glaſes allein als eine ſchneeweiße, undurchſichtige Subſtanz zurückbleibt, die ſo weich iſt, daß ſie ſich mit der Spitze einer Nadel oder eines Meſſers durchſtechen läßt. Grünes Glas wird nicht ſo leicht angegriffen.

In neuern Zeiten hat man mit glücklichem Erfolg ſtatt Pottaſche oder Natrum das wohlfeilere Glauberſalz angewandt. In dieſem Fall aber fügt man Kohle hinzu, um die Zerſetzung und Entweichung der Schwefelſäure des Glauberſalzes zu bewirken. Verfährt man mit der nöthigen Vorſicht, ſo kann man ein Glas erhalten, welches eben ſo ſchön iſt, als das aus den gewöhn-

Digitized by Google

lichen Materialien bereitete, und das alle Eigenſchaften des mit Natrum verfertigten Glaſes beſitzt. Vorzüglich ſchönes Glas geben: 100 Theile getrocknetes Glauberſalz, 12 Th. Staubkalk, 19 Th. Kohlenpulver, 225 Th. Sand, 50—200 Th. altes Glas. Auch des Kochſalzes bedient man ſich zur Glasbereitung; ein ſchönes Glas wird erhalten durchs Zuſammenſchmelzen von 100 Theilen trocknem Kochſalz, 100 Th. gelöſchtem Kalk, 140 Th. Sand, 50—200 Th. altem Kryſtallglas. Chaptal lehrte vortreffliches grünes Glas aus Baſalt, welchen er mit gleichen Theilen Aſche und Natrum ſchmolz, bereiten. Die daraus bereiteten Flaſchen waren zweimal leichter, als die gewöhnlichen, und ungleich feſter.

Die Glasgefäße zerſpringen, wenn ſie ſchnell einem bedeutenden Temperaturwechſel ausgeſetzt werden. Man kann dieſes dadurch verhindern, daß man ſie mit alter Leinwand umwickelt, in kaltes Waſſer legt, damit anfüllt, und dann das Waſſer bis zum Sieden erhitzt, einige Zeit kochen und die Gläſer in und mit dem Waſſer allmählig abkühlen läßt. Pleiſchel (Schw. Journ. f. Ch. und Phyſ. I. 168) brachte ſo behandelte Gläſer in thauenden Schnee, erhielt ſie ſo lange darin, bis ſie auf die Temperatur von 0° gebracht waren, und goß dann kochendes Waſſer hinein, ohne daß die Gläſer zerſprangen. Das kochende Waſſer blieb einige Minuten darin, wurde dann wieder ausgegoſſen und aufs Neue mit ſchmelzendem Schneewaſſer eingefüllt, und die Gläſer blieben unbeſchädigt. Dieſes Verfahren wurde 3 Mal mit demſelben Erfolg wiederholt. Wenn jedoch das Glas dieſe Eigenſchaft annehmen ſoll, ſo iſt es nothwendig, daß das Glas, wie gewöhnlich, ſchon auf der Glashütte gut verkühlt ſey; denn nicht verkühlte Glasplatten können, wie Dr. Brewſter fand, durch das erwähnte Auskochen nicht verbeſſert werden. Übrigens iſt das nicht oder ſchlecht verkühlte Glas, welches bei der geringſten Veranlaſſung ſo leicht Sprünge bekommt, leicht an dem Farbenſpiele zu erkennen, wenn man es im polariſirten Lichte unterſucht. Kaſtner (B. Rep. 11. B. 1821. S. 335) bemerkt, daß er dieſes Verfahren bereits ſeit vielen Jahren angewendet und den Köchinnen abgelernt habe, welche ebenſo mit Fayence und Steingut verfahren, bevor ſie es in den Gebrauch nehmen.

Oft iſt es nothwendig, den Hals eines Glaskolbens zu verkürzen, oder aus unbrauchbaren Kolben- und Retortenkugeln noch Abdampfſchalen auszuſprengen. Zur Abſprengung von ſehr dickem Glas, z. B. dicken Kolbenhälſen, wendet man Sprengeiſen an, von denen man dasjenige, welches für die abzuſprengende Stelle des Kolbenhalſes paßt, zwiſchen Kohlen zum völligen Glühen bringt und nun auf den Kolbenhals ſteckt, auf dem man es ¼ bis 1 Minuten lang läßt. So wie man das Eiſen abnimmt, berührt man die heiße Stelle mit einem naſſen Stückchen Holz, oder läßt einen Tropfen Waſſer darauf fallen, wo dann das Glas mit Heftigkeit abſpringt. — Eine andere Art beſteht darin, daß man einen in Terpentinöl getauchten baumwollenen Faden um den Kolbenhals bindet und anzündet; ſobald er zu brennen aufgehört hat, berührt man die heiße Stelle mit kaltem Waſſer. Oder man bindet feſt um das Glas auf beiden Seiten der abzuſprengenden Stelle

Digitized by Google

Bindfaden und ſchlingt dann um das zwiſchen dieſer Umbindung noch entblößte Glas eine dünne Schnur einmal herum. Zwei Perſonen faſſen die Enden dieſer Schnur, und indem die eine zugleich die Kugel, die andere den Hals des Kolbens hält, ziehen ſie die Schnur ſo ſchnell, wie möglich, hin und her. Nach einigen Augenblicken ſpringt der Kolbenhals ab, in Folge der heftigen Hitze, die durch die Reibung der Schnur auf dem Glas erregt wird. Das Glas ſpringt hierbei ſo regelmäßig und ſcharf ab, daß es faſt wie abgeſchliffen ausſieht. — Die beſte Art indeſſen, um ein nicht allzudickes Glas abzuſprengen, beſteht in der Anwendung von Sprengkohlen; es ſind dies lange Cylinder von der Dicke eines Schwanenkiels, welche, an einem Ende angezündet, mit einer feinen glühenden Spitze von ſelbſt zu glimmen fortfahren, vermittelſt deren man einen Sprung in einem Glas mit derſelben Sicherheit weiter leiten kann, mit der man vermittelſt einer Feder einen Strich darauf zeichnet. Wenn das zu ſprengende Glas keinen Sprung hat, ſo macht man in ſeinen Rand einen Feilſtrich, der ſich, indem man die Kohle daran hält, zu einem Sprung öffnet. Durch Anblaſen vermehrt man für dieſe Stelle die dort zu erzeugende Hitze, entfernt dann das Stengelchen und läßt einen Tropfen Waſſer auf die heiße Stelle fallen. Der dadurch bewirkte Sprung wird nun mit dem wieder genäherten glühenden Ende des Stengelchens nach beliebigen Richtungen verfolgt. Die Sprengkohlen werden nach Gahn's Vorſchrift folgendermaßen verfertigt: a.) 2½ Loth arabiſches Gummi werden in 4 Loth Waſſer aufgelöſt, oder in ſo viel, daß die Löſung denſelben Raum einnimmt, wie 6 Loth Waſſer. b.) 1 Loth Tragantgummi wird mit ſo viel kochend heißem Waſſer angerührt, daß die gelatinirte Maſſe den Raum von 8 Loth Waſſer einnimmt. c.) ½ Loth Storax calamita wird in 1½ Loth. Alkohol von 0.83 ſpec. Gew., und d.) ¼ Loth Benzoë in ⅛ von demſelben Alkohol aufgelöſt. Die Löſungen a.) und b.) werden mit einander vermiſcht, darauf die Löſungen c.) und d.) zugeſetzt und ſehr ſorgfältig eingerührt. Hierauf werden 6 bis 7 Loth durch Flor geſiebter Kohlenſtaub von Laubholz zugemiſcht, und das Gemenge darauf in einem eiſernen Mörſer zu einem gleichförmigen, zuſammenhängenden Teig geſtoßen; ſobald er gehörige Geſchmeidigkeit und Zuſammenhang bekommen, wird er zwiſchen zwei ebenen, mit Kohlenſtaub beſtreuten Bretſtücken zu 8 Zoll langen und federkieldicken Stangen ausgerollt, die man an einer warmen Stelle langſam austrocknen läßt. Eine Hauptſache hierbei iſt, durch Flor fein geſiebtes Kohlenpulver zu haben, die Maſſe lange zu ſtoßen und durchzuarbeiten und ſie ſo weich und feucht, wie möglich, zu erhalten. Beim Gebrauch der Sprengkohle iſt zu beobachten, daß man ſie nicht eher anwendet, als bis ſie zur Spitze gebrannt iſt, und daß man ſie nach dem Gebrauch in trocknem Sand auslöſcht. — Zum Glasdurchbohren eignet ſich keine der bekannten tropfbaren Flüſſigkeiten ſo gut zur Vermittlung des Durchbohrens, als Terpentinöl. Ein damit beſtrichener Stahlbohrer oder eine damit genäßte Stahlfeile läßt nach Kaſtner kaum etwas zu wünſchen übrig. Auch Mohr (Ann. der Pharm. XVIII. S. 343) fand, daß man mit Hülfe dieſes Mittels das Glas auf eine jede Art mit Bohrer,

Digitized by Google

Feile u. ſ. w., wie Metall, bearbeiten kann. Mit Vorſicht laſſen ſich ſelbſt Schraubengewinde ins Glas ſchneiden, ja ſelbſt das Glas mittelſt einer Uhrfederſäge ſägen.

Die Metalloxyde färben nach ihrer verſchiedenen Natur das Glas, womit ſie zuſammengeſchmolzen werden können, mannigfaltig, und hieraus entſtehen dann nicht nur die Farben, die man in der Porcellanmalerei braucht, ſondern auch die gefärbten Gläſer und ſogenannte künſtliche Edelſteine. Kunkel war vorzüglich in der Verfertigung rother Gläſer, zu denen er ſich des Goldpurpurs bediente, geſchickt (Laboratorium chimicum Th. III. C. XLIV. S. 650). Die gefärbten Gläſer wurden vorzüglich zur Verzierung der Kirchen gebraucht. Das Glas, welches zur Verfertigung der gefärbten Gläſer dienen ſoll, muß mit vorzüglicher Sorgfalt aus recht reinen Ingredientien verfertigt werden. Man erhält ein ſolches Glas, wenn man eine aus 1 Theil feingepulvertem und geſchlemmtem Bergkryſtall und ½ Theil gereinigter Pottaſche beſtehende Glasfritte mit ¼ geglühtem Borax und ⅛ Bleiglas in einem Tiegel bei einem acht- bis zehnſtündigen Feuer zu Glaſe ſchmilzt. Man zerſchlägt hierauf den Tiegel, ſondert das klare und weiße Glas ab, das nun, mit den verſchiedenen Metalloxyden aufs neue zuſammengeſchmolzen, die verſchieden gefärbten Gläſer gibt. Man kann auch den Glasſatz ſogleich mit dem Metalloxyde bei anfangs gelindem, nachher verſtärktem Feuer zuſammenſchmelzen.

Zur Glasmalerei werden die Farben mit einem Fluß bereitet, d. h. einem ſehr ſchmelzbaren Glaſe, das aus Kieſelerde, Flintglas, Bleioxyd und Borax beſteht. Die Farbe mit ihrem Fluß wird darauf mit flüchtigem Öl gemengt und mit dem Pinſel aufgetragen. Die ſo emaillirte Glasſcheibe wird darauf einer ſchwachen Rothglühhitze ausgeſetzt, welche gerade ſtark genug iſt, um die Theilchen des Flußes zu erweichen und miteinander zu vereinigen, wodurch die Farbe auf das Glas vollkommen befeſtigt wird. Gold gibt Purpurfarbe, Gold und Silber vermiſcht Roſenroth, Eiſen ziegelroth ꝛc. Die Künſtler bedienen ſich auch Glasſcherben, die in dem Glashafen der Glashütte durch und durch gefärbt werden, weil die vollkommene Durchſichtigkeit ſolches Glaſes einen Glanz bewirkt, den die mehr oder weniger undurchſichtige Emailfärberei nicht erreichen kann. Einem Glas dieſer Art verdankten die alten Glasmaler ihr glänzendes Roth. In dieſem Punkt weicht die neue und alte Verfahrungsart von einander ab, und die alte Kunſt iſt einmal verloren gegangen. Anſtatt ganze rothe Scheiben zu blaſen, pflegten die alten Glasmaler eine dünne Schicht rothes Glas über eine andere von gewöhnlichem Glaſe aufzutragen. Ihre Verfahrungsart muß darin beſtanden haben, daß ſie in der Glashütte einen Hafen mit gewöhnlichem und einen mit rothem Glaſe neben einander ſchmolzen. Alsdann erhielt der Arbeiter, wenn er ſeine Pfeife zuerſt in das gewöhnliche und dann in das rothe Glas tauchte, ein Stück gewöhnliches, mit einer Bedeckung von rothem bedecktes Glas, das er, wenn er beim Blaſen und Umdrehen mit Geſchicklichkeit zu Werke ging, in eine Scheibe ausdehnte, die auf ihrer Oberfläche eine ſehr dünne Schicht von der

Digitized by Google

gewünschten Farbe darbot. Die Alten brauchten zur Färbung ihres rothen Glases Kupferoxydul. Die Schwierigkeit dabei ist, daß es leicht in Oxyd übergeht und dann das Glas grün färbt. Es sind deshalb desoxydirende Mittel, z. B. Hammerschlag, Weinstein, Nuß, verfaultes Holz und Zinnober in das geschmolzene Glas hineinzurühren. Merkwürdig ist es, daß Glas, welches Kupfer enthält, wenn es aus dem Hafen kommt, blos eine schwache, grünliche Farbe besitzt. Um ihm die rothe Farbe zu ertheilen, darf man es blos einer gelinden Hitze aussetzen. Gold gibt dem Glas eine Rubinfarbe; eine große Menge Gold verdunkelt aber die Farbe des Glases nicht, sondern zerstört vielmehr dieselbe. Dann muß das Gemenge einer starken Hitze ausgesetzt werden, und das Glas muß eine gewisse Menge Bleiglas oder anderes metallisches Glas enthalten. — Das goldhaltige Glas hat, aus dem Schmelztiegel genommen, eine blaß rosenrothe Farbe, ist jedoch zuweilen so farblos, wie Wasser, und nimmt eine Rubinfarbe erst an, wenn es einer geringen Rothglühhitze ausgesetzt worden ist. Ein geringes Übermaß von Hitze zerstört die Farbe; es tritt eine dunkelbraune ein mit einem blauen Schein. Metallisches Gold und Oxyd ertheilt dem Glas gleiche Farbe. Auch eine Zusammensetzung aus Zinn, Chromsäure und Kalk gibt dem Glas eine rothe Farbe.

Ein schönes Rubinglas wird erhalten, wenn man dem Glassatz eine Goldauflösung zusetzt und so während der Schmelzung des Glases im Glas erst die Purpurfarbe erzeugt. Auch zur Darstellung anderer gefärbten Gläser ist dieser Weg vorzüglich geeignet.

Die künstlich dargestellten Edelsteine sind, wenn sie mit Sorgfalt bereitet wurden, blos durch die Feile, den Grabstichel und das eigenthümliche Gewicht von den echten zu unterscheiden. In den natürlichen Edelsteinen macht die Kieselerde in sehr vielen Fällen nicht einmal den Hauptbestandtheil aus (s. 1. B. S. 316).

Eine zweite Verbindung der Kieselerde mit den beiden feuerbeständigen Alkalien (dem Kali oder dem Natrum), die zwischen dem Glase und der Kieselfeuchtigkeit gleichsam das Mittel hält, sich in Wasser auflöst, aber an der Luft nicht zerfließt, ist das von Fuchs entdeckte Wasserglas. Um es darzustellen, schmilzt man in einem feuerfesten (Passauer) Tiegel oder Hafen 10 Th. kohlensaures Kali mit 15 Th. Quarzpulver und 1 Th. Kohlenpulver (welches letztere die Zersetzung und Austreibung der im kohlensauren Kali enthaltenen Schwefelsäure bewirkt) so lange bei starkem Feuer zusammen, bis sich alles zu einer gleichartigen Masse vereinigt hat. Buchner (d. Rep. 46. S. 500) stellt es durchs Zusammenschmelzen von 60 Theilen Quarzpulver mit 100 Theilen halbraffinirtem Weinstein dar. Die so erhaltene Glasmasse (das Wasserglas) ist an der Luft unveränderlich und zieht nur in langer Zeit etwas Wasser daraus an, wobei es viele Sprünge bekommt. Zieht es viel Wasser an und stößt es dabei einen hepatischen Geruch aus, so läßt man es zerstoßen unter öfterem Umwenden an der Luft liegen, bis es sich nicht mehr verändert, und wäscht es dann mit kaltem Wasser vollkommen aus, welches

Digitized by Google

die leicht löslichen, fremden Theile wegnimmt. Sättigt man die Ätzkalilauge mit friſchgefällter Kieſelerde und dampft ab, ſo wird durchs Schmelzen der abgedampften Maſſe ein hartes, etwas ſchwer ſchmelzendes Glas erhalten, welches an der Luft, ohne ſein Äußeres zu ändern, nur daß es riſſig wird, ſo viel Waſſer in ſich zieht, daß es ſich dann beim Erhitzen ſtark aufbläht. Die durch bloßes Eintrocknen erhaltene Maſſe iſt farblos, durchſichtig, ſpröde, von muſchligem, glasglänzendem Bruche, nur weicher, als Glas, ſchmeckt ſchwach alkaliſch und reagirt alkaliſch. Sie beſteht nach gutem Austrocknen aus 26 Kali, 62 Kieſelerde und 12 Waſſer. Sie iſt luftbeſtändig und läßt an der Luft nur andere, zufällig beigemengte, Kaliſalze auswittern. In der Hitze bläht ſie ſich durch Waſſerdampfentwicklung auf und ſchmilzt dann zu waſſerfreiem Waſſerglaſe zuſammen. Das Waſſerglas löſt ſich in 4 bis 5 Theil Waſſer in der Kochhitze auf; ſchnell bis zur Saftconſiſtenz abgedampft, bekommt die Auflöſung ein ſpec. Gew. von 1,24; ſie iſt dann klebrig, von Syrupsdicke, etwas trüb, überzieht ſich ſowohl beim Kochen, als beim Ausſetzen an die Luft mit einer zähen Haut, welche beim Untertauchen wieder verſchwindet, reagirt alkaliſch und iſt in allen Verhältniſſen mit Waſſer miſchbar. Weiter abgedampft, läßt ſie ſich gleich geſchmolzenem Glaſe in Fäden ziehen. Wird die Auflöſung auf feſte Körper geſtrichen, ſo entſteht bei gewöhnlicher Temperatur dadurch ſchnell ein firnißartiger Überzug, und ein ſolcher Überzug, auf Holz, Leinwand ꝛc. aufgetragen, ſchützt dieſe Körper vor dem Verbrennen. Durch Zuſatz von wenig Alkohol zur Auflöſung des Waſſerglaſes wird ſolches daraus gefällt und kann dadurch von andern beigemengten Kaliſalzen gereinigt werden. Säuren fällen aus der Auflöſung die Kieſelerde. Um das Waſſerglas als Schutzmittel gegen das Verbrennen verbrennlicher Subſtanzen anzuwenden, wird das gepulverte Waſſerglas allmählig in 4 bis 5 Th. ſiedendes Waſſer unter beſtändigem Umrühren eingetragen, das Sieden der Flüſſigkeit ununterbrochen 3 bis 4 Stunden lang fortgeſetzt, bis ſich Nichts mehr auflöſt und die Auflöſung Syrupsconſiſtenz angenommen hat. Will man Holz mit Waſſerglaſe überziehen, ſo muß anfangs die Auflöſung nicht zu concentrirt angewendet werden, damit die Maſſe in die Poren möglichſt eindringt und ſich feſt anlegt. Das Überziehen muß 5 bis 6 Mal und ſpäter mit einer concentrirten Löſung, nachdem jedesmal der vorige Auszug vollkommen trocken geworden, wiederholt werden. Um Leinwand damit zu imprägniren, wird dieſe in die Auflöſung getaucht und durch darin befindliche Walzen wiederholt durchgezogen. Man kann auch der Löſung des Waſſerglaſes pulverige Körper, welche die Maſſe nicht zerlegen, zuſetzen, wodurch der Anſtrich mehr Körper bekommt, auch feſter und dauerhafter wird. Das Waſſerglas dient ferner als Kittmittel, wird auch in England gebraucht, um das Papier für Schiffs-Patronen damit zu imprägniren, damit es nicht brenne und zünde.

Die Verbindung der Kieſelerde mit vorwaltendem Kali entſteht, wenn man 1 Theil Kieſelerde mit 4 Theilen kohlenſaurem Alkali zuſammenſchmilzt. Die Maſſe iſt, nachdem ſie ausgegoſſen worden und erkaltet iſt, im Äußern

Digitized by Google

ganz dem Glas ähnlich, beſitzt aber einen ſcharfen, alkaliſchen Geſchmack, wird an der Luft ſchnell feucht und löſt ſich, bis auf die zufällig im Glas enthaltenen fremdartigen Stoffe, vollkommen in Waſſer auf. Dieſe Auflöſung führt den Namen Kieſelfeuchtigkeit. Sie wird von gleicher Beſchaffenheit erhalten, wenn man 1 Theil ganz weißes Glas mit 3 Theilen kohlenſaurem Alkali zuſammenſchmilzt und die daraus entſtehende Verbindung in Waſſer auflöſt. Steht die Kieſelfeuchtigkeit eine Zeitlang offen an der Luft, ſo wird die klare Auflöſung trübe, indem ſich das Alkali mit der in der Luft befindlichen Kohlenſäure verbindet und die Kieſelerde ausfällt. Säuren zerlegen die Kieſelfeuchtigkeit, die Kieſelerde ausfällend als Gallerte; iſt aber die Kieſelfeuchtigkeit mit 20 Theilen Waſſer verdünnt worden, ſo bleibt die durch die Säure ausgeſchiedene Kieſelerde in Waſſer aufgelöſt und ſcheidet ſich erſt beim Einengen der Flüſſigkeit aus. Aus der nicht ſtark verdünnten Kieſelfeuchtigkeit wird die lösliche Kieſelerde ferner gefällt: durch Chlorbaryum weiß, in verdünnter Salzſäure auflöslich; durch Silberſalpeter weiß, in verdünnter Salpeterſäure auflöslich; durch Chlorammonium und kohlenſaures Ammoniak aus verdünnter Auflöſung langſam und meiſtens erſt beim Kochen flockig; durch Schwefelwaſſerſtoff gelatinös, aus ſehr verdünnter Auflöſung flockig; durch Schwefelammonium ebenſo, jedoch erſt beim Erwärmen vollſtändig. Schmilzt man 1 Theil Kieſelerde mit 4 Th. Kalihydrat, kühlt langſam ab und gießt, wenn die Maſſe zur Hälfte erſtarrt iſt, das Flüſſige ab, ſo bleiben perlmutterglänzende Kryſtalle von kieſelſaurem Kali zurück.

Das Silicium zeigt manche Ähnlichkeit mit dem Kohlenſtoff und Boron. Da die Erden einander ähnlich ſind, aber doch jede derſelben gewiſſe eigenthümliche Beſchaffenheiten hat, ſo glaubten die ältern Chemiker, daß es eine Urerde (Terra primigenia) gebe, welche in allen verſchiedenen Erdarten enthalten ſey, indem dann die Verſchiedenheiten derſelben von einem oder mehreren andern Stoffen abhängen können, welche in verſchiedenen Verhältniſſen mit der Urerde gemiſcht ſeyen. Da der Diamant alle Eigenſchaften der härteſten Kieſelſteine hat und nur darin ſich von ihnen unterſcheidet, daß er brennbar iſt, ſo könnte der Kohlenſtoff vielleicht der Urſtoff aller Erden ſeyn.

Zu den Erden gehören noch:

a.) Die Zirkonerde, welche von Klaproth bei der Analyſe der Zirkone aus Zeylon entdeckt, dann ſpäter in den Hyacinthen und im Eudialyte gefunden wurde. In den genannten Foſſilien iſt ſie indeß nicht rein, ſondern mit Kieſelerde und Eiſenoxyd verbunden. Sie wird abgeſondert gewonnen, wenn das geſchlemmte Pulver des Zirkons mit 4 Th. kohlenſaurem Natrum bei ſtarker Hitze geſchmolzen, die geſchmolzene Maſſe mit Waſſer behandelt (wo ſich die Verbindung der Kieſelerde mit dem Alkali auflöſt), und das auf dem Filter rückſtändige Gemiſche von der Zirkonerde, Eiſenoxyd und etwas Kieſelerde in Salzſäure aufgelöſt wird. Man filtrirt die Auflöſung, verdünnt ſie mit vielem Waſſer und bringt ſie zum Kochen; die Zirkonerde

Digitized by Google

ſcheidet ſich dabei als ein Niederſchlag aus; oder man kann ſie auch aus der ſalzſauren Auflöſung durch Ammoniak ausfällen. In beiden Fällen erſcheint ſie als eine weiße, voluminöſe, halb gallertartige, beim Trocknen zuſammenſchrumpfende, durchſcheinend und gummiartig werdende Maſſe und iſt als das Hydrat der Zirkonerde anzuſehen. Daſſelbe läßt ſein Waſſer ſchon weit unter der Glühhitze fahren und geht in reine waſſerfreie Zirkonerde über, welche ein weißes, rauh ſich anfühlendes, geſchmackloſes Pulver von 4,3 ſpec. Gewicht darſtellt. Die Zirkonerde bewirkt beim anfangenden Glühen Feuererſcheinung und verbreitet vor dem Löthrohr ein ungewöhnlich blendendes Licht, kommt aber im Ofenfeuer nicht in Fluß. Im Eſſenfeuer fließt ſie (nach Berzelius nur bei Gehalt an Kali) unvollkommen zu einer grauen, porcellanartigen Maſſe, die am Stahl Funken gibt. Von Borax wird ſie reichlich, von Phosphorſalz ſehr langſam, von Natrum aber nicht aufgelöſt. Sie iſt übrigens geruch- und geſchmacklos. In Waſſer iſt ſie unauflöslich, zieht auch aus der Luft keine Kohlenſäure an. Mit den Säuren bildet ſie die Zirkonerdeſalze; die Affinität der Säuren zu der Erde iſt nur gering. Zirkonerde, welche bis zum Erglimmen erhitzt worden iſt, löſt ſich in keiner Säure, außer in Schwefelſäure, wenn man ſie fein gepulvert damit erhitzt, langſam auf. Das kalt gefällte Zirkonerdehydrat und die kalt gefällte kohlenſaure Zirkonerde löſen ſich dagegen in Säuren leicht auf, nicht aber das mit Waſſer gekochte oder mit kochendem Waſſer gewaſchene Hydrat, welches ſich blos in concentrirten Säuren auflöſt. Die Zirkonſalze ſind farblos, in Waſſer größtentheils löslich, haben einen herben, adſtringirenden und ſauren Geſchmack, röthen Lakmus, werden durch Alkalien leicht zerlegt und durch dieſe als ein weißes Pulver präcipitirt. Aus der Auflöſung des Chlorzirkons wird durch ſchwefelſaures Kali ein weißes Pulver niedergeſchlagen, und bei Concentration der Auflöſung kryſtalliſirt daraus ein weißes Salz in feinen, ſeidenglänzenden Nadeln. Wird Zirkonerde mit Kali geglüht, ſo ſcheint ſie ſich mit Kali verbinden zu können; nimmt man das überſchüſſige Kali durch Waſſer hinweg, ſo bleibt das Zirkonerdekali, welches ſich im Waſſer nicht auflöſt, im Rückſtande und zeigt jetzt Löslichkeit in Säuren. In Ätzlauge iſt die Zirkonerde aber unlöslich, auflöslich dagegen in den Auflöſungen des kohlenſauren Kalis, Natrums und Ammoniaks.

Die Zirkonerde beſteht aus einer eigenthümlichen Grundlage, dem Zirconium (Zirkon) und Sauerſtoff; das Zirkon läßt ſich auf dieſelbe Weiſe aus der Zirkonerde darſtellen, wie der Kieſel aus der Kieſelerde. Es iſt ein ſchwarzes, die Electrizität nicht leitendes Pulver, welches, mit dem Polirſtahl gerieben, metalliſch glänzend wird, zum Waſſer, zu Säuren und Alkalien ſich eben ſo indifferent verhält, wie der Kieſel, mit dem es auch darin übereinſtimmt, daß es nur in der Flußſäure oder in dem Gemiſch von Flußſäure mit Salpeterſäure löslich iſt. Es entzündet ſich beim Erhitzen an der Luft und verglimmt zu Zirkonoxyd (Zirkonerde). In Chlorgas erhitzt, verbrennt das Zirkon zum weißen, nicht flüchtigen Chlorzirkon. Das Zirkon verbindet ſich mit dem Schwefeldampfe ebenfalls unter Feuererſcheinung. Das Schwe-

Digitized by Google

felzirkon ist ein zimmtbraunes, in Wasser, in Alkalien unlösliches Pulver, welches von Flußsäure unter Schwefelwasserstoffgasentwicklung zerlegt wird. Die Hyacinthen waren vormals officinell.

---

b.) **Die Beryllerde, Süßerde.** Diese Erde kommt sehr selten vor. Mit Thon- und Kieselerde verbunden ist sie im Beryll, Smaragd enthalten. Sie wird dargestellt, wenn man man Berylpulver mit kohlensaurem Alkali aufschließt, die geschmolzene Masse in Salzsäure auflöst, zur Trockne verdampft und wieder auflöst, wobei die Kieselerde als Rückstand bleibt. Aus der Auflösung wird durch Ammoniak die Alaunerde und Beryllerde präcipitirt, aus welchem Niederschlag durch Digeriren mit wässerigem kohlensauren Ammoniak die letztere aufgelöst wird. Beim Kochen dieser Auflösung fällt die Beryllerde mit Kohlensäure verbunden nieder, von welcher sie durch Glühen getrennt werden kann. Sie ist ein weißes, leichtes, in Wasser unauflösliches, geruch- und geschmackloses Pulver, von 2,96 spec. Gew., das sich als Hydrat mit einer geringen Menge Wasser zu einem zähen Teige kneten läßt und sich, wie die Alaunerde, an die Zunge anhängt. Sie ist nur in der größten Hitze schmelzbar, gibt mit Borax und Phosphorsalz, nicht mit Natrum, durchs Glühen ein durchsichtiges Glas, erhärtet sich beim Glühen und unterscheidet sich von der Alaunerde dadurch, daß sie sich nicht allein, wie diese, in ätzenden Alkalien (in Ätzammoniak jedoch nur wenig), sondern auch in kohlensauren (worin die Alaunerde unlöslich ist) und besonders in kohlensaurem Ammoniak leicht auflöst, mit Schwefelsäure und Kali keinen Alaun gibt und, mit salpetersaurer Kobaltauflösung befeuchtet, beim Erhitzen nicht, wie die Alaunerde, eine schön blaue Farbe annimmt, sondern dadurch dunkelgrau oder schwarz wird. Mit den Säuren bildet sie die Beryllerdesalze, welche farblos, in Wasser größtentheils löslich sind und sich durch ihren zusammenziehenden süßen Geschmack von den Salzen der andern Erden unterscheiden. Sie röthen Lakmus und die Alkalien fällen daraus die Erde als Hydrat, welches schon beim Trocknen an der Luft das Wasser verliert und Kohlensäure anzieht. Aus einer warmen Auflösung der Salze, mit einer warmen Auflösung von Fluorkalium bis zum anfangenden Niederschlag vermischt, schießt nach dem Erkalten das Doppelsalz — Berylliumkaliumfluorür — in schuppigen Krystallen an. — Die Grundlage der Beryllerde, das Beryllium, hat Wöhler aus dem Chlorberyllium mittelst Kalium dargestellt. Es ist ein dunkelgraues, die Electrizität nicht leitendes, unschmelzbares Pulver, welches unter dem Polirstahl dunklen Metallglanz annimmt und an der Luft, so wie in Wasser, keine Veränderung erleidet. An der Luft erhitzt verbrennt es mit starker Lichtentwicklung zu Beryllerde. Durch Säuren und Alkalien wird es unter Wasserstoffgasbildung aufgelöst; nur von Ammoniak erleidet es keine Veränderung. Chlorberyllium bildet sich beim Behandeln des Berylliums mit Chlor oder beim Auflösen der Beryllerde in Salzsäure. Mit dem Phosphor, Schwefel und Selen geht das Beryllium ebenfalls Verbin-

Digitized by Google

dungen ein. Die Beryllerde wurde früher im Smaragd als Arzneimittel angewendet.

---

c.) Yttererde, auch Gadolinerde genennt, iſt bisher nur in ſeltenen Mineralien gefunden worden; ſo in Verbindung mit Tantal und Phosphorſäure als Yttrotantalit, Yttrophosphat, am meiſten noch in Verbindung mit Kieſelerde — zugleich mit Eiſen- und Cerorydul — im Ytterit oder Gadolinit. Aus dem gepulverten Gadolinit werden durch Königswaſſer die übrigen Beſtandtheile aufgelöſt und die Kieſelerde als Rückſtand gelaſſen. Kryſtalle von ſchwefelſaurem Kali ſchlagen aus der Auflöſung das Cerorydul als Doppelſalz, ſo wie bernſteinſaures Ammoniak aus der neutralen Flüſſigkeit das Eiſenoxyd nieder. Ammoniak ſcheidet dann aus der durchfiltrirten Flüſſigkeit baſiſch ſchwefelſaure Yttererde ab, welche durch Digeriren mit kohlenſaurem Ammoniak aufgelöſt und beim Kochen als kohlenſaure Erde ausſcheidet, die beim Glühen von der Kohlenſäure befreit wird. — Die Yttererde iſt ein weißes, geruch- und geſchmackloſes, in Waſſer unauflösliches Pulver, welches ein ſpec. Gew. über 4 hat, ſich mit Säuren zu ſüßſchmeckenden Salzen verbindet, die zum Theil kryſtalliſiren und auf Zuſatz von Alkalien die Yttererde als Hydrat fallen laſſen. Beim Trocknen verliert es ſein Hydratwaſſer und verbindet ſich dagegen mit Kohlenſäure aus der Luft. In ätzenden Alkalien iſt die Yttererde unlöslich, in kohlenſauren Alkalien (beſonders im kohlenſauren Ammoniak) aber ziemlich leicht auflöslich. Durch dieſes Verhalten, ſo wie dadurch, daß ſie mit der Eſſigſäure ein kryſtalliſirtes, luftbeſtändiges Salz bildet, unterſcheidet ſie ſich von der Beryllerde hinlänglich. Sie wird auch aus ihren Salzauflöſungen durch Blutlaugenſalz graulichweiß und durch Gerbſtoffloſung ſchmutzigweiß gefällt. — Die Grundlage der Yttererde, das Yttrium, erſcheint in metalliſch glänzenden Schuppen, die ausgewaſchen ein eiſenſchwarzes, ſchimmerndes Pulver geben. Es oxydirt ſich weder an der Luft, noch in Waſſer. In verdünnten Säuren löſt es ſich leicht, in Ätzlauge nur ſchwierig, in beiden unter Waſſerſtoffgasentbindung auf; von Ammoniak wird es nicht angegriffen. In Berührung mit der Luft erhitzt entzündet es ſich in der Glühhitze; in Sauerſtoffgas verbrennt es mit ſehr glänzendem Lichte zu Yttererde.

---

d.) Thorerde iſt ebenfalls äußerſt ſelten. Man findet ſie im Thorit als Silicat, zugleich mit erdigen und metalliſchen Baſen, und im Pyrochlor. Die Thorerde wird dargeſtellt durch Auflöſen des Thorits in Salzſäure, Fällung der beigemengten Metalle durch Schwefelwaſſerſtoff, Fällung des Filtrats mit Ammoniak, Auflöſung des ausgeſüßten Niederſchlags in verdünnter Schwefelſäure und Verdampfen der Flüſſigkeit, wobei ſich neutrale ſchwefelſaure Thorerde abſetzt, die durch ſtarkes Glühen von der Schwefelſäure befreit wird. Die Thorerde iſt ein weißes, geſchmackloſes, unſchmelzbares Pulver, welches aber in der Hitze zu einer harten Maſſe von 9,402 ſpec. Gew. zuſammenſintert. Aus der Auflöſung in Säuren wird durch reine Alkalien

Digitized by Google

Thorerdehydrat gefällt, welches weiß und gallertartig erscheint, beim Trocknen Kohlensäure anzieht und sich im feuchten Zustande sehr leicht in Säuren auflöst, schwieriger im getrockneten. Die geglühte Thorerde ist nur in concentrirter Schwefelsäure auflöslich. Die Thorerdesalze schmecken rein adstringirend, nicht sauer. Mehrere Salze setzen beim Kochen basische Salze ab. Das neutrale schwefelsaure Thorerdesalz löst sich langsam in kaltem Wasser auf, fällt aber beim Kochen als weißes basisches Salz nieder. Cyaneisenkalium bildet mit den neutralen Salzen einen weißen Niederschlag. In ätzenden Alkalien ist die Thorerde unauflöslich, leicht auflöslich in kohlensauren, aber in größerer Menge bei gewöhnlicher, als bei erhöhter Temperatur. Daher trübt sich eine solche Auflösung beim Erhitzen und klärt sich beim Erkalten wieder auf.

Die Grundlage der Thorerde, Thorium, welches aus dem Chlorbarium mit Kalium oder aus dem Fluorthoriumkalium mit Kalium abgeschieden werden kann, ist ein dunkelbleigraues, ziemlich schweres, die Electrizität isolirendes Pulver, welches unter dem Polirstahl metallglänzend wird und feuerbeständig ist. Durch Wasser erleidet es keine Veränderung; an der Luft verbrennt es mit blendendem Lichte zu Thorerde.

Species. Species.

Unter dem Namen Species versteht man eine Mengung zerschnittener oder gröblich gepulverter Substanzen des Pflanzenreichs, als Wurzeln, Kräuter, Blumen, Rinden, Hölzer, Früchte, Samen u. s. w., denen auch zuweilen Gummiarten, Gummiharze, so wie thierische Theile, als Hirschhorn, zugesetzt werden.

Bei der Bereitung dieser Arzneien ist zu bemerken, daß Alles, was von den Ingredientien geschnitten werden kann, auch geschnitten, nicht aber gestoßen werde, da durch das Stoßen zu viel Pulver entsteht. Es ist auch zweckmäßig, jede Substanz besonders zu schneiden; denn da sie sich durch ihre größere und geringere Härte, ihren stärkern und leichten Zusammenhang unterscheiden, so werden, wenn Alles durcheinander geschnitten wird, einige davon ungleich feiner, andere gröber werden. Fleischige Früchte, wie Feigen und Rosinen, sind jedoch mit den Kräutern und Wurzeln gemeinschaftlich zu schneiden. Das Mengen der verschiedenen Ingredientien, nachdem solche durch einen und denselben Durchschlag oder Sieb geschlagen worden sind, geschieht gewöhnlich mit den Händen und ist so gleichförmig, als möglich, zu bewerkstelligen, worauf man von den gemengten Species das feine Pulver durch ein grobes Haarsieb absiebt. Werden Kampher oder ätherische Öle zugesetzt, so ist es zweckmäßig, diese vorher in etwas Alkohol zu lösen. Die Samen, welche schon an sich klein genug sind, als Kümmel, Fenchel, müssen dennoch vorher leicht zerquetscht werden, weil sie sonst nicht so gut von der nachher überzugießenden Feuchtigkeit durchdrungen werden. Sollte Safran hinzukommen, so ist dieser mit einer Scheere zu zerschneiden. Übrigens müssen die

Digitized by Google

Species ein frisches Ansehen haben und bei genauer Durchsicht die einzelnen Ingredienten derselben sich dem geübten Auge leicht offenbaren. Sie sind an einem trocknen Orte aufzubewahren und zu den stark riechenden Species müssen gläserne Gefäße oder auch blecherne Kapseln gewählt werden. Diejenigen Species, die zu Kräuterkissen und zu trocknen Umschlägen bestimmt sind, müssen etwas feiner geschnitten seyn, als diejenigen, die zum Thee, zu Decocten ꝛc. dienen sollen. Die Species aber, welche man zu Breiumschlägen anwendet, müssen fast die Form eines gröblich zerstoßenen Pulvers haben.

Spiritus abstractitii. Abgezogener Spiritus, gewürzhafte oder aromatische Geister. Diese Klasse von Arzneimitteln wird erhalten, wenn man Alkohol über Substanzen abdestillirt, die einen starken, balsamischen, gewürzhaften und flüchtigen Geruch haben. Nachdem man diese im zerkleinerten Zustande mit dem Alkohol (gewöhnlichen Spirit. Vini rectificat. der Apotheken) übergossen und einige Tage hat stehen lassen (welches letztere auch unterbleiben kann), gießt man noch einen Theil Wasser zu, welcher, indem er in der Blase zurückbleibt, verhindert, daß gegen das Ende der Destillation ein Anbrennen statt finde und der abgezogene Spiritus einen brandigen Geruch erhalte. Diejenigen Kräuter und Blumen, die im Trocknen ihren Geruch verlieren, z. B. Lindenblüthen, Löffelkraut, müssen zur Bereitung des Spiritus frisch verwendet werden. Man setzt die Destillation so lange fort, als die überdestillirende Flüssigkeit noch entzündet werden kann. — Auch durch die Destillation des Alkohols über ätherische Öle kann man die abgezogenen Spiritus erhalten. Diese werden entweder geradezu mit Alkohol vermischt, oder man tröpfelt selbige vorher auf trocknes kohlensaures Kali, gießt alsdann den Alkohol zu und destillirt selbigen ab. Denselben Zweck erreicht man auch, wenn man den Alkohol über stark riechende Wässer abdestillirt, aus welchen er ebenfalls die riechenden Theile mit sich über den Helm führt.

Stannum. Zinn.

Das Zinn kommt in der Natur nie gediegen oder rein, sondern am häufigsten als Oxyd mit andern Metalloxyden, als Zinnstein, dann, jedoch seltner, mit Schwefel verbunden im Zinnkies vor. Es gehört übrigens zu den am frühesten bekannt gewesenen Metallen; denn die Phönicier holten dasselbe aus Spanien und Britannien; auch war dasselbe zu Moses Zeiten im Gebrauch. Jetzt wird es in Europa in England, Deutschland, Ungarn, und außer Europa in Japan, Ostindien, Merico und in mehreren andern Ländern gewonnen. Das von Malacca soll das reinste, das von Banka und Merico sehr rein, und das in England selbst verwendete, welches Land jetzt das meiste Zinn liefert, ebenfalls sehr rein seyn. Das von daher in Handel gesetzte Zinn ist jedoch nicht reiner, als das sächsische Zinn. Zur Darstellung des Zinns im Großen wird der Zinnstein verwendet, da die andern Zinnerze in

Digitized by Google

zu geringer Menge vorkommen. Derselbe wird zuerst durch Pochen und Waschen von der anhängenden Bergart befreit, darauf geröstet, um die flüchtigen fremden Stoffe, wie Schwefel, Arsenik und einen Theil Antimon zu entfernen und dann in Berührung mit Kohle entweder in Schachtöfen oder in Flammöfen, zum Theil unter Zusatz eines kalkhaltigen Flußmittel, zu Metall reduzirt. Das bei dieser Ausschmelzung erhaltene Zinn ist noch immer mehr oder weniger mit andern Stoffen verunreinigt und muß daher durch nochmaliges Schmelzen, welches gewöhnlich mit Zusatz reichlicher Schlacken geschieht, gereinigt werden. Hierbei fließt nehmlich das leichtflüssige Zinn zuerst (als grain-tin) ab und läßt die strengflüssigeren Legirungen von Zinn mit Arsenik, Eisen und Kupfer zurück. Dieser Rückstand gibt hierauf bei stärkerer Hitze ein bei weitem unreineres Zinn, das sogenannte Blockzinn (ordinary-tin). Auch durch Schmelzen des unreinen Zinns beim unvollkommenen Zutritt der Luft, wo sich die fremdartigen Metalle nebst einem Theile des Zinns vorzugsweise oxydiren, wird dasselbe reiner erhalten. Um sich aber chemisch reines Zinn darzustellen, muß man das im Handel vorkommende reinste Zinn einige Zeit mit Salpetersäure kochen, das weiße Pulver, welches dadurch entsteht, hierauf wohl auswaschen und mit ungefähr ⅓, dem Gewichte nach, Kohlenpulver in einem bedeckten Schmelztiegel eine halbe Stunde lang stark erhitzen; auf dem Boden des Tiegels findet sich dann ein reines Zinnkorn.

Das im Handel vorkommende Zinn enthält oft bedeutende Mengen fremder Metalle, die ihm theils in Folge der Gewinnung, theils oft absichtlich beigemischt sind. Die Farbe des reinen Zinnes ist glänzend weiß, annähernd der des Silbers. Das Blei, Kupfer und Eisen, die am gewöhnlichsten dem Zinn beigemischt sind, geben ihm eine andere ins Graue spielende Farbe, mehr oder weniger bemerkbar, nach Maasgabe des Verhältnisses. Das Arsen, welches sich auch oft darunter befindet, hat nicht dieselbe Wirkung auf das Zinn, macht es vielmehr weißer und glänzender, aber härtet es. Bei der Biegung des reinen Zinns entsteht ein starker einzelner Laut, da hingegen bei dem unreinen Zinn der Laut schwach ist und sich schnell wiederholt, woran Einmischungen von Blei und Kupfer erkannt werden. Schneidet man ein Stück Zinn zur Hälfte ab und zerbricht es darauf, indem es hin und her gebogen wird, so verlängert sich das reine Zinn im Bruche, die Bruchflächen endigen sich in eine Spitze, haben eine matte weiße Farbe und ein weiches, mußartiges Ansehen. Blei, Kupfer und Eisen machen das Zinn leichter zerbrechlich und geben ihm einen grauen, körnigen Bruch. Wird reines Zinn geschmolzen und in Platten oder in Formen aus Stein oder Metall gegossen, so wird die Oberfläche der Platte glänzend, wie polirt und gleichsam amalgamirt erscheinen; ist aber dem Zinn Blei, Eisen, Kupfer beigemischt, so werden die Oberflächen der Platten eine matt weiße Farbe oder wenigstens angelaufene Stellen zeigen, oder man wird einen Anfang von Krystallisation sehen.

Das Zinn ist sehr weich und geschmeidig, so daß es sich schneiden und zu dünnen Blättern von $\frac{1}{1000}$ Zoll Dicke ausschlagen läßt, welche unter dem

Digitized by Google

Namen Zinnfolie oder Stanniol zum Belegen der Spiegel angewendet werden, es läßt sich aber nicht zu feinem Drath ziehen. Wenn Zinnstangen oder Zinnplatten gebogen oder stark geknetet werden, so entsteht ein besonderes knarrendes Geräusch (welches man das Geschrei des Zinns nennt), das vom Zerreißen des Zusammenhanges seiner Theile herrührt. Sein spec. Gew. ist 7,285, nach dem Auswalzen 7,293; das künstliche hat jedoch gewöhnlich ein viel höheres, von 7,56—7,6. Wird das Zinn gebogen oder gerieben, so gibt es einen eignen Geruch, welcher oft lange an den Fingern fest sitzt. Dieser widrige Geruch entsteht aber erst aus der Einwirkung des Zinns auf thierische Theile, wie z. B. auf die Finger, wenn es mit diesen in Berührung kommt. Das Zinn ist sehr leichtflüssig und schmilzt schon lange vorher, ehe es glüht, bei + 182 R., wird aber kurz vorher so spröde, daß es sich pulvern läßt. Wenn es langsam und ruhig erkaltet, so krystallisirt es sich (s. Fourcroy élémens de chimie III. S. 139) in rhomboidalischen Krystallen, die aus parallel an einander liegenden Nadeln bestehen. Aus seinem Chlorür reduzirt sich das Zinn nach Frankenheim (Poggend. Ann. XXXX) in ausgezeichnet schönen Dendriten. Kinast (Kastner's Archiv I. S. 112) fand auf großen, 50 Pfund schweren, ostindischen Zinnblöcken ein wegen seines besondern Aggregatzustandes merkwürdiges Zinn in fasriger Gestalt aufsitzen; es war leicht zerbrechlich, an Farbe sich dem fein gepulverten, metallischen Eisen nähernd, und zeigte ein spec. Gew. von 5,720. Von Salpetersäure wurde es heftiger als gefeiltes Zinn angegriffen und verhielt sich, bis auf einen höchst geringen Eisengehalt, als reines Zinn. Wenn das Zinn nach Chaptal in einem mit Kohlenstaub angefütterten Schmelztiegel unter einer Decke von Kohlenstaub 8 bis 10 Stunden einem heftigen Feuersgrade ausgesetzt wird, so erlangt dasselbe eine größere Härte, eine weißere Farbe und wird klingend. Es ist ziemlich feuerbeständig und erträgt in gesperrten Gefäßen oder mit Kohlenstaub bedeckt einen hohen Grad von Rothglühhitze, ohne sich merklich zu verflüchtigen. Wenn es aber beim Zutritt der Luft über seinen Schmelzgrad erhitzt wird, so verdunstet es auch schon in niedriger Temperatur. Unter Wasser läßt es sich unverändert aufbewahren. Streichen aber Wasserdämpfe über rothglühendes Zinn, so erfolgt Wasserstoffgasentwicklung unter Bildung von Zinnoxyd. Das Zinn zersetzt die Wasserdämpfe, jedoch weniger energisch, als Eisen oder Zink, was darin seinen Grund hat, daß geschmolzenes Zinn den Wasserdämpfen nur eine geringe Oberfläche darbietet. In der gewöhnlichen Temperatur der Luft hält es sich lange unverändert, aber mit der Zeit bekommt es eine mattere Farbe und einen Stich ins Gelbe.

Das Zinn wird im metallischen Zustande als Arzneimittel angewendet und dazu mit den feinsten Raspeln gefeilt (Limatura Stanni). Wird es geschmolzen in eine hölzerne, mit Kreide ausgestrichene Büchse (Granulirbüchse) gegossen, bis zum Erstarren so viel als möglich geschüttelt, hierauf die feineren Körner von dem gröbern Theil durch ein Sieb getrennt und sodann von den Unreinigkeiten durch Auswaschen mit Wasser gereinigt, so erhält man

Digitized by Google

granulirtes Zinn, Stannum granulatum; wird es aber in einen erwärmten Mörser gegossen, schnell zerrieben und das feinere Pulver von dem gröberen geschieden, das sodann durch Wiederholung desselben Verfahrens auch feiner dargestellt werden kann, so erhält man das gepulverte Zinn, Pulvis Stanni. Die Pharmac. Belgica vom Jahr 1823 gibt zur Darstellung des gepulverten Zinns folgende Vorschrift: Es soll getrocknetes und fein gepulvertes Kochsalz in einem erwärmten Mörser nach und nach mit geschmolzenem Zinn schnell zusammengerieben und zuletzt in Wasser aufgelöst werden, wobei das Zinn als Pulver zurückbleibt, welches getrocknet und aufbewahrt wird.

Das reine Zinn muß sich in mäßig concentrirter Salzsäure vollständig auflösen. Das käufliche läßt gewöhnlich ein schwarzes Pulver zurück, welches die fremden Metalle enthält. Arsenik ist fast in jedem Zinn, selbst auch in dem englischen, enthalten, jedoch in so geringer Menge, daß kein Nachtheil davon zu befürchten ist. Man findet die fremden Metalle, wenn man zerkleinertes Zinn mit 6 bis 8 Theilen mäßig concentrirter Salpetersäure (von etwa 1,20 bis 1,25 spec. Gew.) übergießt, wo alsbald eine lebhafte Reaktion eintreten und das Zinn in weißes Oxyd verwandelt werden wird. Die ganze Masse ist jetzt auf ein mit Wasser befeuchtetes Filter von Druckpapier zu geben und die ablaufende klare Flüssigkeit, welche die dem Zinn beigemischt gewesenen Metalle als Oxyde aufgelöst enthält, in einem reinen Glase aufzusammeln. Versetzt man nun diese Flüssigkeit zuvörderst mit drei bis 4 Theilen destillirten Wassers, und es entsteht dadurch Trübung und ein weißer Niederschlag, so ist Wismuth vorhanden; wird sie hierauf nach vorherigem Filtriren durch Glaubersalzlösung weiß gefällt, so enthält das Zinn Blei; färbt sie sich auf Zusatz von Blutlaugensalz braunroth, und setzt sie einen ebenso gefärbten Niederschlag ab, so enthält es Kupfer; bringt aber letztgenanntes Reagens einen blauen Präcipitat hervor, so ist in dem Zinn Eisen enthalten. Ein Zinkgehalt gibt sich zu erkennen, wenn ein Theil der Flüssigkeit nach Entfernung der zeither genannten Metalle auf Zusatz einer kohlensauren Kalilösung ein weißes Pulver fallen läßt, das nach vorherigem Trocknen beim Erhitzen eine gelbe Farbe zeigt. Ein Arsenikgehalt wird durch Schwefelwasserstoffgas angezeigt, welches den Arsenik aus der Flüssigkeit zu gelbem Schwefelarsenik niederschlägt, so wie durch Kalkwasser, welches nach vorheriger Sättigung der Flüssigkeit mit Kali den Arsenik als ein weißes Pulver ausfällt, das getrocknet auf glühenden Kohlen einen Knoblauchgeruch verbreitet. Der Arsenikgehalt kann aber auch durch Auflösen des Zinns in concentrirter Salzsäure und durch Untersuchung des entwickelten Gases ermittelt werden. Fängt man dasselbe in einer kleinen Glasglocke auf, zieht solche, wenn sie mit Gas gefüllt ist, in senkrechter Stellung aus dem Wasser und zündet in demselben Momente das Gas an, während dem man die Mündung aufwärts kehrt und gegen die Nase hält, so wird, wenn nur Spuren von Arsenik vorhanden sind, ein knoblauchartiger Geruch zu bemerken seyn, bei größern Mengen desselben sich auch noch an der innern Wan-

Digitized by Google

dung der Glocke glänzend schwarze Flocken von reduzirtem Arsenik ansetzen. So lange dem sich entwickelnden Wasserstoffgas noch Arsenwasserstoffgas beigemengt ist, erscheint nur wenig Zinnwasserstoff; sobald dieser zunimmt, setzt sich dann, wenn das Gas verbrannt wird, weißes Zinnoxyd ab. Verpufft man das arsenhaltige Zinn mit Salpeter, löst die verpuffte Masse in Salpetersäure auf und schlägt das Arsen aus der Flüssigkeit mit Silberauflösung nieder, so kann man aus dem braunrothen, arsenikſauren Silberoxyd durch Glühen mit schwarzem Fluß das Arsen im metallischen Zustande darstellen.

Das Zinn verbindet sich mit dem Sauerstoff in drei Verhältnissen, zu Zinnoxydul, Zinnsesquioxyd und Zinnoxyd. — Wird Zinn beim Zutritt der Luft geschmolzen, so überzieht sich die Oberfläche des schmelzenden Metalls bald mit einem aschgrauen Häutchen, welches sich nach dem Abnehmen immer wieder erneuert, so daß sich nach und nach das ganze Zinn darein verwandeln läßt. Dieses graue Pulver, welches ein Gemenge von metallischem Zinn und Zinnoxyd ist, wird Zinnkrätze genannt und von den herumziehenden Zinngießern häufig abgenommen, unter dem Vorwand, das Zinn zu reinigen, nachher aber von ihnen mit einem Zusatz von kohligen Substanzen wieder zu Zinn hergestellt. Durch fortgesetztes Glühen nimmt die Zinnkrätze eine weißgraue Farbe an und geht ganz in Zinnoxyd über; sie wird jetzt Zinnasche genannt und zum Poliren verwendet. In einer sehr hohen Temperatur entzündet sich das Zinn in Berührung mit der Luft und brennt mit einer kleinen, hellen, blauweißen Flamme, dabei einen weißen Dampf ausstoßend, der sich beim Erkalten zu glänzend weißen Nadeln verdichtet. Durch Säuren und Alkalien wird es ebenfalls oxydirt und im oxydirten Zustande von mehreren derselben aufgelöst.

Das Zinnoxydul bildet sich beim Auflösen des Zinns in nur wenig verdünnter Schwefelsäure bei Anwendung von Wärme. Es wird aus dieser Auflösung, so wie aus der Auflösung des Zinnchlorürs durch Fällung mit überschüssigem kohlensauren Kali oder Ammoniakflüssigkeit als weißes Hydrat gefällt, das durch anhaltendes Kochen mit Wasser bei abgehaltenem Luftzutritt oder beim Erhitzen für sich in reines Oxyd übergeht. Dasselbe erscheint entweder als eine schwarze Masse, oder als ein graues, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver von 6,66 spec. Gewicht, welches in der Glühhitze durch Kohle und kohlenhaltige Körper reduzirt wird. Von glühenden Körpern, z. B. einem Funken, wird es entzündet und verwandelt sich in Oxyd. Mit den Säuren, in denen sich vorzüglich das Hydrat leicht auflöst, bildet es die Zinnoxydulsalze, die man gewöhnlich durch Auflösen des metallischen Zinns in den Säuren darstellt. Diese Salze sind meistens ungefärbt oder gelblich, schmecken unangenehm metallisch und krystallisiren zum Theil. Sie sind in Wasser theils unlöslich, theils löslich. Die neutralen Salze zerfallen durch viel Wasser in lösliche saure und unlösliche basische. Zink erzeugt darin einen baumförmigen metallischen Niederschlag (Zinnbaum). Aus ihren Auflösungen fällen reine und kohlensaure Alkalien einen weißen Niederschlag (Zinnoxydulhydrat), der sich in einem Überschuß von reinen wässerigen Alka-

Digitized by Google

lien, nicht aber in kohlensauren Alkalien auflöst, und aus welcher Auflösung sich nach längerer Zeit metallisches Zinn abscheidet, indem ein anderer Theil in Oxyd übergegangen ist, der aufgelöst bleibt. In Ammoniak ist das Oxydul nur wenig auflöslich. Schwefelwasserstoff bringt in den Auflösungen der sauren und neutralen Zinnoxydulsalze, so wie in den Auflösungen des Zinnoxyduls in Alkalien einen bräunlich schwarzen Niederschlag hervor; Goldchlorid, Platinchlorid, Palladium- und Silberauflösung bewirken eigenthümlich gefärbte Niederschläge darin; so entsteht z. B. mit dem ersten ein purpurfarbener Präcipitat (Goldpulver). Kaliumeisencyanür bewirkt in den Zinnoxydulsalzen einen sehr voluminösen, weißen, in Salzsäure unauflöslichen, in Ätzkalilauge auflöslichen, und Gerbstofflösung einen weißen oder gelblich weißen Niederschlag. Eben so bringen die bernsteinsauren, benzoesauren und phosphorsauren Alkalien in den Zinnoxydulsalzlösungen weiße Präcipitate hervor. — Die Zinnoxydulsalze und besonders ihre Lösungen ziehen begierig aus der Luft und aus mehreren Verbindungen den Sauerstoff in sich, wodurch sie in Zinnoxydsalze verwandelt werden. Das Zinnoxydul besteht aus gleichen Atomen Zinn und Sauerstoff.

Das Sesquioxyd, welches Fuchs (Kastner's Archiv. für Ch. und Meteorolog. V. 368) entdeckte, wird nach ihm dargestellt, wenn man Zinn bis zur völligen Sättigung in Salzsäure auflöst, die Auflösung mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat vermischt und kocht, wobei das Eisen die Stelle des Zinns im Chlorür einnimmt und das Zinn sich, Atom für Atom, mit dem Sauerstoff des Eisenoxyds verbindet. Es muß hierdurch ein Zinnoxyd von der Zusammensetzung des Eisenoxyds entstehen, welches aus 2 At. Metall und 3 At. Sauerstoff besteht. Fuchs bemerkt, daß sich bei dem Versuche zuerst etwas Eisenoxydhydrat in der Flüssigkeit auflöse, ohne etwas zu fällen, daß aber bei fernerm Zusatz von Oxydhydrat ein Niederschlag entsteht, der schleimig weiß oder blaßgelb und im frisch gefällten Zustande in Salzsäure löslich ist. Mit natürlichem Eisenoxyd erhält man ihn nicht. Berzelius bemerkt hierbei (Jahresb. 13. S. 109), daß es schwer halte, nach dieser Bereitungsmethode das Sesquioxyd völlig frei von unaufgelöstem Eisenoxydhydrat zu erhalten. Es läßt sich aber davon rein gewinnen, wenn man Zinnchlorür mit Ammoniak neutralisirt, diese Flüssigkeit mit einer dunkelrothen Lösung von basischem Eisenchlorid vermischt, welches durch Sättigung des Chlorids mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat erhalten war, mit dieser gemischten Flüssigkeit eine Flasche fast anfüllt und in eine Temperatur von + 80 stellt. Allmählich verliert sich die dunkelrothe Farbe, und es fällt ein weißes, kaum merklich ins Gelbe ziehendes Zinnoxyd nieder, welches dem Ansehen nach ganz verschieden von den beiden andern Zinnoxyden ist. In Salzsäure gelöst gibt es eine Auflösung von rein zusammenziehendem Geschmack, die mit Goldauflösung einen vollkommenen Purpur gibt (s. 1. B. S. 436). Im feuchten Zustande löst sich das Zinnsesquioxyd leicht im Ammoniak auf. Getrocknet erscheint es körnig, und schwarz oder schwarzbraun gefärbt.

Digitized by Google

Das Zinnoxyd kommt in der Natur als Zinnstein vor. Es bildet sich beim Verbrennen des Zinns, beim fortwährenden Erhitzen desselben unter Zutritt der Luft, beim Aussetzen des Oxyduls, des Oxydulhydrats, so wie der Zinnoxydulsalze an die Luft. Es wird ferner erzeugt beim Verpuffen des Zinns mit Salpeter, bei Behandlung des Zinns mit Salpetersäure, und zwar im letztern Fall als reines Oxyd, wenn man das durch Salpetersäure in ein weißes Pulver verwandelte Zinn so lange mit Wasser auswäscht, als das abfließende Wasser Säuregehalt zeigt, und es dann durchs Ausglühen vom Wasser befreit. Auch das aus den Auflösungen der Zinnoxydsalze oder des Zinnchlorids durch Alkalien gefällte Zinnoxydhydrat liefert durchs Ausglühen reines Oxyd. Destillirt man ein Gemenge aus 1 Th. Zinnfeile mit 3 bis 4 Theilen Quecksilberoxyd, so bildet sich ebenfalls Zinnoxyd, während das reduzirte Quecksilber übergeht. Das natürliche Zinnoxyd krystallisirt in Octaëdern, hat eine lichte, gelbliche, braungelbe bis schwarze Farbe und ein spec. Gew. von 6—7. Das künstliche Zinnoxyd ist weißgelblich, geschmacklos, in Wasser unauflöslich, Lakmus nicht röthend und wird in der Weißglühhitze durch Kohle oder kohlenhaltige Körper, obwohl nur schwer, zu reinem Zinn reduzirt. Für sich ist es nicht schmelzbar, leuchtet aber erhitzt stark und nimmt eine stärker gelbliche Farbe an, die aber beim Erkalten zum Theil wieder verschwindet. Vom Borax und vom Phosphorsalz wird das Zinnoxyd wenig und farblos aufgelöst, auf der Kohle vor dem Löthrohr aber zu einem Zinnkorn hergestellt. Mit dem Glas und mit Bleioxyd schmilzt es zu einem milchweißen und undurchsichtigen Schmelz, Email. Die beiden Zinnoxydhydrate (nehmlich das durch Behandlung des Zinns mit Salpetersäure entstandene und das aus der Zinnchloridlösung durch Alkalien gefällte) erscheinen entweder als durchscheinende, weiße, leicht zerreibliche Massen, oder als weiße, seidenglänzende Pulver und röthen angefeuchtetes Lakmus. Das Zinnoxyd zeigt zwei isomere Modificationen. Das natürliche, das geglühte künstliche und das mittelst Salpetersäure gebildete Hydrat verbinden sich entweder gar nicht oder nur schwierig mit Säuren, während das aus den Säuren durch Alkalien gefällte Hydrat in denselben leicht auflöslich ist. Dieses letztere wird durch Behandlung mit Salpetersäure in die erste Modification, in das unauflösliche Hydrat, verwandelt, und dieses wird umgekehrt durch Einwirkung der Salzsäure zum Theil und durch Glühen mit Alkalien ganz in lösliches Zinnoxyd umgewandelt. Dieses ist auch nach Berzelius etwas in Wasser löslich. Nach Graham (Ann. d. Pharm. XIII. S. 146) erhält aber letzteres alle Eigenschaften des durch Salpetersäure erzeugten Oxyds auch dadurch, wenn es eine Zeitlang mit Wasser gekocht oder bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure im luftleeren Raume scharf getrocknet wird. Beide Zinnoxyde sind nur Hydrate mit ungleichem Wassergehalt. Gegen Alkalien und alkalische Erden verhält sich das Zinnoxyd wie eine schwache Säure, in welchen es besonders als Hydrat leicht auflöslich ist; man kann daher diese Verbindungen als zinnsaure Salze ansehen. Diese sind nur im basischen Zustande in Wasser löslich und durch die meisten Säuren zersetzbar. — Die Zinnoxydsalze

Digitized by Google

erhält man gewöhnlich durch Aussetzen der Zinnoxydulsalze an die Luft oder durch Versetzen derselben mit Chlor oder durch Erhitzen mit nicht zu viel Salpetersäure, so wie durch Auflösen des in Säuren löslich gemachten Zinnoxyds. Es scheinen immer 2 M. G. Säure erforderlich zu seyn, um 1 M. G. Zinnoxyd völlig zu sättigen; es setzen daher neutrale Zinnoxydulsalze bei ihrer Oxydation an der Luft Zinnoxyd oder ein basisches Salz ab, was bei Übersättigung der Zinnoxydulsalze mit Säure nicht statt findet. Die meisten Zinnoxydsalze sind in Wasser auflöslich, damit farblose oder schwach gelblich gefärbte Auflösungen gebend. Das Verhalten der Alkalien zu den Zinnoxydsalzen ist wie zu den Oxydsalzen; nur bleibt die Auflösung des Zinnoxyds im überschüssigen Alkali an der Luft unverändert. Schwefelwasserstoff bewirkt in den Zinnoxydsalzauflösungen erst nach einiger Zeit, Schwefelammonium sogleich einen gelben, in einem Übermaß von Schwefelammonium und in Ätzlauge leicht löslichen Niederschlag. Blutlauge gibt damit einen gelatinösen, in Salzsäure unlöslichen, in Ätzlauge löslichen Niederschlag; durch bernsteinsaures Ammoniak werden sie vollkommen gefällt. Gerbstofflösung schlägt sie weiß oder gelblichweiß nieder, auch wenn die Auflösungen der Zinnsalze sehr verdünnt sind. Goldauflösung bewirkt aber, so wie die andern oben bei den Zinnoxydulsalzen erwähnten Metallchloride keinen Niederschlag in den Zinnoxydsalzen.

Das in den Säuren unlösliche, mittelst Salpetersäure dargestellte Zinnoxydhydrat bildet mit den Säuren eine Reihe besonderer Zinnsalze, die entstehen, wenn man das genannte Oxyd mit Säuren zusammenbringt. Es erfolgt keine Auflösung, sondern das Hydrat reißt etwas Säure an sich. — Das Zinnoxyd besteht aus 1 At. Zinn und 2 At. Sauerstoff.

Von den Säuren wird das Zinn im Allgemeinen weniger aufgelöst, als Kupfer und Eisen. Vitriolöl wirkt in der Hitze stark auf das Zinn, es unter Entbindung von schwefliger Säure in schwefelsaures Zinnoxyd verwandelnd, das sich in nadelförmigen Krystallen darstellen läßt. Das Oxydulsalz, welches durch Erhitzen des Zinns mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Auflösen des Zinnoxydulhydrats in der Säure entsteht, krystallisirt ebenfalls in Nadeln und zerfällt beim Erhitzen in schweflige Säure, Sauerstoffgas und in Zinnoxyd.

Rauchende Salpetersäure von 1,5 greift selbst beim Sieden einen Stanniolstreifen nicht an; taucht man aber den Streifen in dieselbe Säure nur einige Augenblicke und hält ihn dann an die Luft, so tritt bald Oxydation ein, die sich von einem Punkte aus schnell über alle von der Säure benetzten Theile verbreitet. Dies findet in trockner Luft eben so gut statt, wie in feuchter, selbst bei völliger Abwesenheit von Sauerstoffgas. Concentrirte Salpetersäure vermag also das Zinn nur dann zu oxydiren, wenn sie dasselbe in einer dünnen Schicht bedeckt. Wenn man nach Kastner (d. Archiv. V. S. 159) Stanniol mit Platin in Berührung (z. B. in einer Platinschale) mit rauchender Salpetersäure näßt, gleich darauf mit wenig Wasser betröpfelt, und, nachdem der erste Angriff erfolgt ist, ins Dunkle bringt, so sieht man

Digitized by Google

den noch nicht angegriffenen Zinnantheil von Zeit zu Zeit lebhafte Funken, electrischem Leuchten auffallend ähnlich, entwickeln. Zugleich zeigt das Elektrometer am Zinn entschiedene Anhäufung positiver Electricität. Die minder concentrirte Salpetersäure verwandelt dagegen das Zinn in Zinnoxyd, wobei aber zugleich eine Zersetzung des Wassers statt findet, und der Wasserstoff desselben sich mit dem Stickstoff der zersetzten Säure (von der ein Theil ganz in Stickstoff und Sauerstoff zerfällt) zu Ammonik verbindet. Verdünnte Salpetersäure löst das Zinn ohne Anwendung von Wärme als Oxydul auf, wobei die Oxydation ganz auf Kosten des Wassers geschieht, keine Salpetergasentwicklung erfolgt, aber Ammoniak gebildet wird, so daß die Auflösung neben salpetersaurem Zinnoxydul auch salpetersaures Ammoniak enthält. Nach Proust wird diese Auflösung zum technischen Gebrauch am besten mit einer Salpetersäure von 1,114 spec. Gew. bereitet, in welche man das Zinn in kleinen Antheilen einträgt, und das Gefäß, welches die Mischung enthält, in kaltes Wasser eintaucht, um die sich entwickelnde Wärme zu mäßigen. Die erhaltene Zinnauflösung besitzt eine gelbliche Farbe. Eine von salpetersaurem Ammoniak freie salpetersaure Zinnoxydullösung erhält man durch Auflösung des Oxydulhydrats in verdünnter Salpetersäure. Die salpetersaure Zinnauflösung wird beim längern Stehen undurchsichtig und läßt ein weißes Pulver fallen, das in noch reichlicherer Menge beim Erwärmen der Flüssigkeit niederfällt. Dieser Niederschlag scheint basisch salpetersaures Zinnoxydul zu seyn. Beim Erhitzen der Auflösung mit frischer Salpetersäure wird daraus alles Zinn als Oxyd ausgeschieden. — Salpetersaures Zinnoxyd entsteht durch Auflösen des Zinnoxydhydrats (aus Zinnchlorid durch Alkalien gefällt) in mäßig starker Salpetersäure, welche es reichlich auflöst und eine herbschmeckende, neutrale Auflösung darstellt, aus welcher ein Theil des Zinnsalpeters in seidenglänzenden Schuppen krystallisirt. Die Auflösung läßt bei 50° fast alles Oxyd als Hydrat fallen, welches zu einer durchsichtigen Masse eintrocknet und jetzt in diejenige Modification übergegangen ist, die sich nicht mehr in der Säure auflöst. Wenn in der Auflösung auch salpetersaures Ammoniak zugegen ist, so bleibt sie bei Zutritt der Luft unverändert; ist dieses aber nicht der Fall, so läßt sie, besonders bei großer Verdünnung, Oxyd fallen, welches bei Zusatz von salpetersaurem Ammoniak wieder verschwindet. — Die Kohlensäure verbindet sich weder mit dem Oxydul noch Oxyd.

Chlor und Zinn verbinden sich mit einander in 3 Verhältnissen. Zinnchlorür im wasserfreien Zustande entsteht durchs Erhitzen des Zinns in gasförmiger Salzsäure, oder wenn ein Gemenge von gleichen Theilen Zinnfeile und Calomel bei langsam erhöhter Temperatur bis zum Rothglühen erhitzt wird. Es stellt eine feste, graue, durchscheinende Masse dar, welche unangenehm metallisch schmeckt, noch vor dem Glühen schmilzt und in starker Hitze sich theilweise verflüchtigt und zersetzt. In einer geringen Menge Wasser löst es sich unzersetzt auf; mit viel Wasser verdünnt, scheidet sich ein basisches Zinnchlorür ab, während ein salzsaures Zinnchlorür aufgelöst bleibt. Eine Zinnchlorürlösung wird auch durch Auflösen des metallischen Zinns in 4 Thei-

Digitized by Google

len Salzsäure unter Anwendung gelinder Wärme erhalten. Dieselbe hat eine bräunlichgelbe Farbe und gibt, wenn man sie verdunstet, entweder große, farblose Krystalle oder auch nur kleine, nadelförmige Krystalle von wasserhaltendem Zinnchlorür, die im trocknen Zustande ziemlich luftbeständig sind, im feuchten salzsäurehaltigen aber an der Luft zerfließen und in der Wärme in ihrem Krystallwasser zergehen. Bei vorwaltender Säure löst sich das Salz leicht in Wasser auf, dagegen es bei nicht vorwaltender Salzsäure durch Wasser in ein basisches und in ein saures Salz zerfällt. Es wird unter dem Namen Zinnsalz, salzsaures Zinnoxydul sehr häufig in der Färbekunst als Beitzmittel angewendet. Durchs Erhitzen unter abgehaltenem Luftzutritt verliert es sein Wasser und geht in reines Zinnchlorür über. Die Auflösung des Zinnchlorürs geht an der Luft, Sauerstoffgas daraus aufnehmend, unter Abscheidung von Zinnoxyd in Zinnchlorid über; enthält die Auflösung aber freie Salzsäure, so wird das entstandene Oxyd von derselben wieder als Chlorid aufgelöst. Sie besitzt übrigens im hohen Grade die Eigenschaft, vielen Körpern den Sauerstoff zu entziehen, wobei sich Sesquioxyd oder Oxyd absetzt. Bei der oben beschriebenen Darstellungsmethode des Zinnsesquioxyds entzieht das Zinn im Zinnchlorür dem Eisenoxydhydrat den Sauerstoff und scheidet sich als Sesquioxyd ab. So wird durchs Kochen der Zinnchlorürlösung mit frisch gefälltem Manganoxyd ebenfalls dieses Oxyd gefällt. Goldoxyd, Silberoxyd, Queckſilberoxyd, Arsenik- und arsenige Säure werden von der Zinnchlorürlösung zu Metall reduzirt. Mit Kupferoxyd entsteht beim Kochen damit sehr bald ein schön gelber Niederschlag, welcher aus Zinnoxydul und Kupferchlorür besteht, auch Zinnchlorür zu enthalten scheint. Die schweflige Säure wird von dem Zinnchlorür zu Schwefel reduzirt. Aus der sehr verdünnten Goldauflösung schlägt es ein purpurrothes Pulver nieder, aus der concentrirten Goldauflösung fällt es aber metalliſches Gold. Übergießt man feingeriebenes Calomel mit kalter Zinnchlorürlösung, so nimmt es bald eine graue, nach und nach ins Schwarze übergehende Farbe an; der Niederschlag besteht aus kleinen Queckſilberkügelchen mit etwas basiſchem Zinnchlorür gemengt. Diese Wirkung erfolgt schneller, wenn man in eine kochende Lösung des Zinnsalzes kleine Antheile Calomel einträgt; der schwarze Niederschlag bildet sich dann fast augenblicklich, der größtentheils aus Queckſilber besteht. Auf Queckſilbersublimat ist die Zinnchlorürlösung ein sehr empfindliches Reagens (s. 1. B. S. 580). Einige Tropfen Zinnchlorür zu der Auflösung des Sublimats gesetzt, scheiden Calomel als ein weißes Pulver aus; mehr zugesetztes Zinnsalz bewirkt die Absonderung eines schwarzen Präcipitats, der lange in der Flüſſigkeit schwebend bleibt. Beim Aufkochen der gemengten Flüſſigkeiten entstehen leichte weiße Flocken von Zinnoxyd, und auf dem Boden befinden sich kleine Kügelchen von metalliſchem Queckſilber. Zinnober wird von der Zinnchlorürlösung reduzirt; zugleich bildet sich auch Schwefelzinn und Schwefelwasserstoffgas. Durch Schwefelwasserstoff wird es, wie die Zinnoxydulsalze, dunkelbraun gefällt (s. 1. B. S. 131). Als Bucholz in ein gegebenes Quantum Salzsäure eine größere Menge Zinn, als diese

Digitized by Google

aufzulösen vermochte, schüttete, die Auflösung durch Wärme unterstützte und nachmals dieselbe, mit Wasser verdünnt, ruhig hinstellte, so fand er, daß ein großer Theil des aufgelösten Zinns sich wieder im metallischen Zustande ausschied. Der Theil Zinn, welcher aufgelöst war, befand sich im Zustande des Chlorids, woraus folgt, daß ein Theil des Zinns sein Chlor an einen andern Theil des Metalls abgegeben habe. — Mit organischen Stoffen geht das Zinnchlorür in Wasser unlösliche Verbindungen ein. Mit andern Chlorverbindungen vereinigt sich das Zinnchlorür leicht zu Doppelsalzen. In neuerer Zeit hat man das Zinnchlorür als Arzneimittel angewendet. Es ist aus gleichen Atomen Zinn und Chlor zusammengesetzt.

Ein Sesquichlorid entsteht, wenn man das Sesquioxyd bis zur völligen Sättigung in Salzsäure auflöst. Es hat wie das Zinnchlorür eine graue Farbe und fällt aus dem Goldchlorid sogleich einen schönen Purpur.

Zinnchlorid bildet sich beim Verbrennen des Stanniols in Chlorgas, worin es bei gewöhnlicher Temperatur sich entzündet und mit rothem Licht verbrennt; desgleichen verbrennt auch das Einfachchlorzinn bei gewöhnlicher Temperatur im Chlorgas zu Doppeltchlorzinn oder Zinnchlorid. Man stellt es gewöhnlich auf die Weise dar, daß man einen Theil Zinn im geschmolzenen Zustande mit 3 Theilen Quecksilbersublimat zusammenreibt, das Gemeng in eine gläserne Retorte schüttet, diese in ein Sandbad stellt, eine geräumige Vorlage anlutirt und mäßiges Feuer gibt. Zuerst geht eine schwach gefärbte Flüssigkeit über, dann folgen dicke, weiße Dämpfe, welche sich an den innern Wänden der Vorlage anlegen und zu einer durchsichtigen Flüssigkeit verdichten. Diese Flüssigkeit ist Zinnchlorid und führt von ihren Erfindern den Namen Libav's rauchender Liquor, Cassius rauchender Liquor, salzsaures Zinnoxyd. Sie wird auch erhalten, wenn man Zinnchlorür mit Vitriolöl in verschlossenen Destillirgefäßen erhitzt. Das Zinnchlorid ist eine wasserhelle, dünnflüssige, sehr flüchtige, ätzende Flüssigkeit von 2,25 spec. Gew., welche an der Luft außerordentlich viele dicke und weiße, sich schwer fortwälzende Dämpfe ausstößt, die bei abgehaltener Luft nicht wahrgenommen werden können. Der Geruch des Zinnchlorids ist äußerst durchdringend, leicht Husten erregend; mit der Zeit verliert es in nicht gut verschlossenen Gefäßen die Eigenschaft, zu rauchen, indem es, Feuchtigkeit aus der Luft anziehend, sich unter Abscheidung von etwas Zinnoxyd in wasserhaltiges, salzsaures Chlorid verwandelt. Es löst Phosphor und Schwefel zu öligen Verbindungen auf. Vermischt man das Zinnchlorid mit ¼ Wasser, so gesteht es damit zu einem festen, krystallinischen, in der Wärme schmelzbaren Körper (Zinnbutter), der sich aber in mehr zugesetztem Wasser wieder auflöst. Es ist auch in Alkohol löslich; nach kurzer Zeit bildet sich in dieser Auflösung Salznaphtha und basisches Zinnchlorür. Ammoniakgas verschluckt es in bedeutender Menge und verbindet sich damit zu einem luftbeständigen, sublimirbaren Salz. Die Alkalien verhalten sich zu dem Zinnchlorid wie zu den Zinnoxydsalzen.

Digitized by Google

Sehr leicht wird das Zinn auch im Königswasser zu Zinnchlorid aufgelöst und diese Auflösung ist in der Färbekunst unter dem Namen Composition gebräuchlich. Sie dient, um die Farbe der Kochenille bis zur Scharlachröthe zu erhöhen. Wenn das Königswasser aus nur mäßig concentrirter Salz- und Salpetersäure zusammengesetzt ist und die Luft abgehalten wird, so löst sich das Zinn darin auf, ohne Oxyd fallen zu lassen, bis zur Sättigung der Säuren, und die Auflösung, welche bei völliger Sättigung opalisirend, nicht vollkommen durchsichtig ist, bleibt dann in gut verschlossenen Gefäßen klar. Bei Anwendung von starkem Königswasser und wenn eine große Menge Zinn auf einmal eingetragen, auch Wärme angewendet wird, läßt die Auflösung Zinnoxyd fallen; dasselbe geschieht ebenfalls, wenn die Auflösung in offenen Gefäßen an der Luft stehen bleibt. Zuweilen erhärtet diese Zinnauflösung zu einer steifen Gallert, so daß das Glas umgekehrt werden kann, ohne daß sie im mindesten niedersinkt. Ein mit Salmiak oder Kochsalz bereitetes Königswasser zeigt diese Erscheinung nicht. Aus der Auflösung des Zinns in Königswasser, so wie aus der Auflösung des Zinnoxydhydrats in Salzsäure krystallisirt beim Abdampfen das salzsaure Zinnchlorid in prismatischen Krystallen. Ein von dem beschriebenen Zinnchlorid abweichendes Salz wird erhalten durch Übergießen des mittelst Salpetersäure dargestellten Zinnoxydhydrats mit concentrirter Salzsäure. Das Zinnoxyd verwandelt sich unter diesen Umständen in Chlorid, welches zwar von der überstehenden Säure nur wenig gelöst wird, nach Abgießen derselben sich aber in Wasser auflöst, welche Auflösung in der Siedhitze gerinnt und auch beim Vermischen mit concentrirter Salzsäure einen Niederschlag gibt, der sich nach dem Abgießen derselben wieder in Wasser löst. — Nach Taufflieb (Journ. de Chim. méd. 1832. Juin S. 330) besitzt das Zinnchlorid im ausgezeichneten Grade das Vermögen thierische Präparate zu conserviren, so daß es hierin dem Alkohol noch vorgeht. Man wendet zur Auflösung einen Theil Salz auf 20 bis 30 Theile durch Salzsäure gesäuertes Wasser an. Das Salz muß frei von Chlorür seyn, und durch Behandeln gekörnten Zinns mit Königswasser dargestellt werden; denn bei Anwendung chlorürhaltigen Salzes würde sich vermöge Einwirkung des Luftsauerstoffs allmählig basisches Chloridsalz auf das Präparat niederschlagen. — Mit Brom und Jod geht das Zinn Verbindungen ein. Wird dasselbe mit Bromdampf erhitzt, so verbrennt es darin zu Zinnbromid. Auf Zinnoxyd wirkt das Brom nicht; mit dem Oxydul erhitzt es sich aber und es bildet sich basisch Bromzinn.

Die ätzenden feuerbeständigen Alkalien wirken im aufgelösten Zustande und in der Hitze auf das metallische Zinn, es oxydirend und dann auflösend. Ammoniak hat auf dasselbe nur wenig Wirkung, löst es aber als Oxyd auf. Salpeter verpufft mit dem Zinn, es schnell in Oxyd verwandelnd, das sich beim Auslaugen des verpufften Rückstandes zum Theil in dem entstandenen Ätzkali auflöst. Wird krystallisirtes, salpetersaures Kupfer in Blattzinn gewickelt und etwas befeuchtet, so zersetzt es sich, mit der Zinnfolie unter Funkensprühen brennend. Noch lebhafter erfolgt dieses Brennen, wenn man dem

Digitized by Google

Kupfersalz einige Körnchen Phosphor zusetzt, das Pulver nun mit Zinnfolie (Blattzinn) umwickelt und das Ganze mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet. Nach ein paar Minuten tritt Erhitzung und Kochung der ausgetretenen, breiartigen Masse ein; es erscheint bald eine blaugrüne, phosphorische Flamme und die Zinnfolie brennt zugleich unter Funkensprühen mit, so daß das Ganze das Ansehen eines Miniatur-Vulkans hat. — Nach Lindes wird das Zinn von vielen Salzauflösungen in der Siedhitze angegriffen; so wird es von Alaun, Salmiak und doppeltschwefelsaurem Kali reichlich aufgelöst, wobei auch Absonderung von Zinnoxyd statt findet; von Chlorbaryum, Chlorcalcium, kohlens. Kali, doppeltkohlens. Kali, einfach schwefelsaurem Kali, Bittersalz, Kochsalz (welches letztere aber nach Unger selbst beim anhaltenden Sieden nicht auf Zinn einwirken soll), Glaubersalz, Ammoniakweinstein, Borarweinstein wird es nur oxydirt und nicht aufgelöst. Vom gereinigten Weinstein, Seignettsalz, salpeters. Natrum wird es aufgelöst, ohne daß sich Zinnoxyd abscheidet. Wenn dergleichen zinnhaltige Salzlaugen zur Krystallisation befördert werden, so sind die erhaltenen Krystalle demohngeachtet nicht mit Zinn verunreinigt; das aufgelöste Zinn bleibt in der Mutterlauge zurück und man kann daher, ohne Nachtheil zu befürchten, die Auflösungen der Salze in zinnernen Gefäßen behandeln. Clubius (Journ. f. pr. Ch. IX. 161) fand, daß saures schwefelsaures Kali, neutrales weinsteins. Kali, Alaun und essigsaures Kali das Zinn als Oxydul auflösten, der Salmiak dagegen als Oxyd. Kochsalzhaltiger Salpeter verwandelt das Zinn in Oxyd und löst solches auch zum Theil auf. Auf trocknem Wege wird der Salmiak in der Hitze durch metallisches Zinn zersetzt, es entweicht Ammoniak und Chlorzinn bleibt im Rückstande, das sich aber bei stärkerer Hitze ebenfalls verflüchtigt.

Mit dem Schwefel verbindet sich das Zinn in 3 Verhältnissen, und zwar zu einfach-, zu anderthalb- und zu Doppelt-Schwefelzinn. Das Einfach-Schwefelzinn wird auf trocknem Wege durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Schwefel mit 3 Th. Zinn erhalten, wobei eine Entzündung des Schwefels erfolgt. Auch in Schwefelgas entzünden sich sehr dünne Zinnstreifen und verbrennen zu Schwefelzinn. Auf nassem Wege bildet sich Einfach-Schwefelzinn, wenn Zinnoxydulsalze oder Zinnchlorür durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Das durchs Zusammenschmelzen dargestellte Schwefelzinn ist von bleigrauer, fast schwarzer Farbe und strahlig krystallinischem Gefüge; das auf nassem Wege gewonnene stellt ein schwarzes Pulver dar. Bei abgehaltener Luft verändert sich das Schwefelzinn beim Erhitzen nicht, es ist unlöslich im Wasser, wird aber von Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas vollständig aufgelöst. Das anderthalb Schwefelzinn (Zinnsesquisulfuret) wird aus dem einfachen Schwefelzinn erhalten, wenn man dieses feingepulvert mit ½ Schwefel vermischt und so lange dunkelroth glüht, bis kein Schwefel mehr überdestillirt. Es ist eine dunkelgraugelbe, metallisch glänzende Masse, aus welcher starke Salzsäure ebenfalls Schwefelwasserstoffgas entwickelt, einen Theil (⅓) Zinn daraus auflöst und das übrige (⅔) als Einfach-Schwefelzinn zurückläßt.

Digitized by Google

Das Doppelt-Schwefelzinn, Zinnbisulfuret ist das schon längst bekannte Musivgold, von welchem die Alchemisten großes Aufsehen machten. Es sind zur Darstellung desselben vielfache Vorschriften gegeben worden. Nach der ältern Vorschrift werden 12 Theile Zinn mit 3 (besser 6) Theilen Quecksilber in der Hitze amalgamirt und das entstandene Amalgam in einem gläsernen Mörser mit 7 Theilen Schwefelblumen und 3 oder 6 Theilen Salmiak zusammengerieben, alsdann die Masse in einen gläsernen Kolben gegeben, welchen man im Sandbade langsam erhitzt, bis keine weißen, nach Schwefelwasserstoff riechenden Dämpfe mehr bemerkbar sind. Die Hitze wird alsdann bis zum dunklen Rothglühen verstärkt, wobei Zinnober und Zinnchlorür sich sublimiren, das Musivgold aber am Boden als eine goldfarbene Masse von schlüpfrigem Gewebe, wie Reißblei, zurückbleibt. Zuweilen sublimirt sich etwas davon in krystallinischen, sechsseitigen Blättchen; Chaptal erhielt das Musivgold in großen Schuppen von der schönsten goldgelben Farbe im Halse des Kolbens sublimirt, als er den Kolben, nachdem er sorgfältig verklebt worden war, nicht ins Sandbad, sondern unmittelbar auf glühende Kohlen stellte. Gaudin zeigte dem Institut zu Paris eine prachtvolle Krystallisation von Musivgold in Gestalt einer regelmäßigen hexagonalen Tafel vor, welche die vollkommenste Politur besitzt, und deren Winkel und Seiten mit äußerster Vollkommenheit gezeichnet sind. Das Quecksilber dient bei der Darstellung des Musivgoldes dazu, das Zinn leichtflüssiger zu machen und seine Verbindung mit dem Schwefel zu befördern. Die Anwesenheit des Salmiaks soll dazu dienen, die hohe Temperatur zu hindern, welche durch die Schwefelung entsteht, und die das Zinn sogleich zum Minimum des Schwefelgehalts reduziren würde, welches jetzt durch Anwesenheit dieses flüchtigen Stoffs zwischen den kleinsten Theilen des Metalls und des Schwefels verhindert wird. Cenedella (Gazz. eclett. Giugno 1836) behauptet indessen, daß zur Darstellung des Musivgoldes der Salmiak unumgänglich nothwendig ist, und daß das Musivgold, welches man zeither als aus 1 At. Zinn und 2 At. Schwefel bestehend angesehen hat, eine Zusammensetzung aus Zinn, Schwefel und Chlor sey. Bei der Zersetzung mittelst Kaliums entwickelt sich etwas Ammoniak, welches je nach der Vorschrift, nach welcher es bereitet wird, öfters in die Verbindung eingeht. Der Rückstand ist Zinnsulfür und Kaliumsulfür und Chlorür, und das Chlor bestättigt sich als ein constanter Bestandtheil desselben. Durchs Erhitzen von 5 Th. Einfach-Schwefelzinn und 8 Th. Quecksilbersublimat soll ein sehr schönes Musivgold erhalten werden. — Das Musivgold wird außer dem Königwasser von keiner andern Säure aufgelöst, und es ist überdieß noch langes, anhaltendes Sieden erforderlich, wenn es von dem Königswasser aufgelöst werden soll. Die Ätzlauge löst es dagegen leicht auf, eine grünliche Schattirung annehmend, und Säuren scheiden aus dieser Auflösung ein gelbes Schwefelzinn aus. In Wasser ist es unlöslich und wird erst beim Rothglühen in Einfach-Schwefelzinn und Schwefel zersetzt. — Löst man Zinnoxydhydrat in Schwefelammonium auf und fällt durch Salzsäure, oder zersetzt Zinnoxydsalze oder Zinnchlorid durch Schwefelwasserstoff, so er-

Digitized by Google

hält man einen gelben Präcipitat, der ebenfalls als Doppelt-Schwefelzinn angesehen wird, sich vom Musivgold aber schon dadurch unterscheidet, daß er, mit Salzsäure erhitzt, sich unter Schwefelwasserstoffgasentwicklung auflöst; die Auflösung enthält Zinnchlorid. — Das Musivgold benutzt man gegenwärtig zum Bronziren, zur Goldfarbe des Holzes, so wie zum Bestreichen des electrischen Reibzeugs u. s. w.

Das Zinn verbindet sich im geschmolzenen Zustande unmittelbar mit dem Phosphor zu einem silberweißen, etwas dehnbaren Metallkorn. Das Phosphorzinn läßt sich auch durchs Zusammenschmelzen von Zinn mit verglaster Phosphorsäure darstellen. Es wird ohne Rückstand in Salpetersäure aufgelöst.

Das Zinn geht mit den meisten andern Metallen Verbindungen ein. Die geschmeidigen Metalle macht es spröde und zerbrechlich. Das bei der Reduktion des Zinnoxyds mit schwarzem Fluß erhaltene Zinn ist mit Kalium verbunden. Dem Gold und Silber benimmt schon der Dampf des Zinns seine Geschmeidigkeit. Gewöhnlich wird das Zinn zur Bearbeitung mit Blei versetzt, weil es dadurch eine größere Härte erlangt. In den mehrsten Ländern schreiben die Gesetze ein bestimmtes Verhältniß des Bleis zum Zinn vor, gewöhnlich ist es wie 1:6. Proust zeigte (Gehlen's n, J. III. S. 146), daß Essig, welcher in bleihaltigen Zinngefäßen gekocht und aufbewahrt wurde, kein Blei aufgelöst hatte. Auch Gummi (Schw. Journ. VI. S. 225) und neuerlichst Bartels (ph. Centr. Bl. 1837. S. 667) bestättigten Proust's Angabe. Letzterer ließ 3 Kupferplatten, die eine mit Blei, die andere mit Zinn und die dritte mit Zinnblei (halb Zinn und Blei) überziehen und setzte jede derselben in einem besondern Gefäße 12 Stunden lang mit mäßig verdünnter Essigsäure in Berührung. Bei nachheriger Prüfung dieser Säure ergab sich: daß dieselbe aus der mit Blei überzogenen Kupferplatte eine kleine Menge Blei, aus der zweiten und dritten Platte aber blos Zinn aufgelöst hatte. Das Kupfer wird durch die mittelbare Berührung mit reinem sowohl, wie mit bleihaltigem Zinn stets so negativ electrisch, daß es weder von Essigsäure, noch von Salzwasser angegriffen wird. Über die Verzinnung der kupfernen Gefäße ist schon im 1. B. S. 620 das nöthige erwähnt worden. Eine Legirung von Blei und Zinn, die einen Augenblick lang stark mit dem Löthrohr auf Glimmer erhitzt worden ist, fährt nach der Entfernung von der Flamme noch eine beträchtliche Zeit zu glühen fort, indem sie dabei unaufhörlich eine Menge glänzender Ramificationen ausstrahlt, bis das Ganze oxydirt worden ist. Übrigens oxydirt sich eine Legirung von Blei und Zinn leichter, als jedes der beiden Metalle für sich. Ein Amalgam aus Blei und Queckſilber entsteht schon durchs Zusammenreiben beider Metalle in gewöhnlicher Temperatur. Schneller erfolgt die Verbindung, wenn man dem schmelzenden Zinn das Queckſilber unter Umrühren zusetzt. Die übrigen Verbindungen des Zinns mit andern Metallen sind schon bei Beschreibung der einzelnen Metalle erwähnt worden.

Die Zinnsalze können gleich den andern korrosiv einwirkenden Metallsalzen Vergiftungszufälle veranlassen und demnach Gegenstände der gericht-

Digitized by Google

lich-chemischen Untersuchung werden. Ist das Zinnchlorür (welches als Handelsartikel vorkommt) die Ursache einer Vergiftung gewesen, und es findet sich noch in der Substanz vor, so läßt es sich in seiner Auflösung in mit Salzsäure versetztem destill. Wasser durch die oben bei Beschreibung der Zinnsalze aufgeführten Reagentien ermitteln. Man kann auch das Zinnchlorür, mit kohlensaurem Natrum gemengt, mit der innern Löthrohrflamme auf Kohle erhitzen, wo man ein metallisches Zinnkorn erhält, das sich aber sehr rasch wieder mit Zinnoxyd bedeckt. Ist aber das Zinnchlorür mit organischen, nicht flüchtigen Substanzen vermischt, so wird es meistentheils mit denselben im Wasser unauflösliche Verbindungen eingehen, die sich aber größtentheils leicht in Salzsäure auflösen, und in diesen Auflösungen lassen die Reagentien die Gegenwart eines Zinnsalzes leicht erkennen. Die Reduktion darf aber hier nicht umgangen werden. Man dampft die zu untersuchende Masse zur Trockne ein, mengt sie mit kohlensaurem Kali und Kohle und glüht sie in einem Schmelztiegel. Nach dem Erkalten wird man durch Abschlämmen metallisches Zinn finden, das sich auf dem Amboß sehr leicht ausplatten läßt.

Strychnium. Strychnin.

Das Strychnin ist eine vegetabilische Salzbase, die in den Ignatiusbohnen, in den Krähenaugen, in dem Schlangenholze und in dem Upasgifte, fast immer aber von einer andern Pflanzenbase, dem Brucin, begleitet und an eine eigenthümliche Säure, Igasur- oder Strychnosäure genannt, gebunden vorkommt.

Aus den Ignatiusbohnen kann das Strychnin nach Angabe von Pelletier und Caventou dargestellt werden, wenn man die geraspelten Bohnen mit Äther, wodurch ein eigenes Fett ausgezogen wird, digerirt, dann mehreremale mit Alkohol bis zur Erschöpfung auskocht, die alkoholischen Auszüge zusammengießt, nach dem Erkalten filtrirt und durch Destillation vom Alkohol befreit. Die zurückbleibende Flüssigkeit, welche nun eine wässerige Lösung des Strychninsalzes und eines gelben Farbstoffes darstellt, wird dann einige Minuten lang mit $\frac{1}{4}$ vom Gewichte der Bohnen gebrannter Bittererde gekocht, wodurch das Strychnin gefällt wird, während sich gleichzeitig die Igasursäure mit der Bittererde zu einem unlöslichen Salze verbindet und dem Strychnin beimengt. Nachdem man diese niedergeschlagene Masse auf ein Filter gebracht, wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet hat, wird sie mit Alkohol gekocht, welcher das Strychnin auflöst und die igasursaure Bittererde ungelöst zurückläßt. Die alkoholische Strychninauflösung wird filtrirt, mit ein wenig Wasser versetzt und bis zur dünnen Syrupsconsistenz abdestillirt. Aus der rückständigen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten das Strychnin als ein weißes, körniges Pulver aus, welches auf Druckpapier gesammelt, mit kaltem Wasser abgespült und getrocknet wird. Anstatt das Strychnin mit Bittererde auszufällen, kann man dasselbe auch mit Ätzlauge oder Ammoniakflüssigkeit präcipitiren und es durch Auswaschen mit kaltem Alkohol reinigen.

Digitized by Google

Das Brucin, von welchem die Ignatiusbohnen nur sehr wenig enthalten, bleibt in der Mutterlauge aufgelöst.

Gewöhnlich wird jedoch das Strychnin aus den Krähenaugen, da diese weit häufiger vorkommen und wohlfeiler als die Ignatiusbohnen sind, dargestellt. Die Krähenaugen müssen zuvor fein zerkleinert werden, was sich am besten bewerkstelligen läßt, wenn man dieselben eine halbe Stunde lang dem Dampfe des siedenden Wassers aussetzt, sie dann gut trocknet und die nun brüchig gewordenen Krähenaugen fein pulvert. Duflos empfiehlt die Krähenaugen in einem eisernen Drathsieb über glühenden Kohlen unter fortwährendem Umrühren zu rösten (oder besser, in einem Backofen stark zu trocknen), wo sie sich ebenfalls leicht zerstoßen lassen. Döbereiner übergießt die Krähenaugen in einer Destillirblase mit dem Doppelten ihres Gewichts Branntwein und kocht sie damit, nach Aufkleben des Helms, so lange, bis die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist, worauf sie von der rückständigen Flüssigkeit durch Coliren getrennt, in einem Backofen scharf getrocknet und dann gröblich gepulvert werden. Die Abkochung wird mit den spätern alkoholischen Auszügen vereinigt, um das darin aufgelöste Alkaloid nicht zu verlieren. Um das Strychnin am zweckmäßigsten zu gewinnen, hat Duflos folgende Vorschrift gegeben: Eine beliebige Menge gepulverter oder auch nur geraspelter Krähenaugen wird zu wiederholtenmalen mit der 4 bis 5fachen Menge Alkohol von 0,880, welchem auf 1 Pfund der angewandten Krähenaugen ½ Drachme Vitriolsäure zugesetzt worden, ausgezogen. Von den filtrirten (auch wohl vorher mit Thierkohle behandelten) Auszügen wird dann der Alkohol abdestillirt, der wässerige Rückstand aber mit so viel Wasser verdünnt, daß das Ganze ungefähr der halben Menge der angewandten Krähenaugen gleichkommt und dann, nach vorherigem Abgießen von dem harzigen Bodensatz, unter stetem Umrühren der Flüssigkeit so viel von einer gesättigten wässerigen Auflösung des zweifachkohlensauren Kalis zugesetzt, daß dieselbe etwas alkalisch reagirt, wodurch die etwa vorhandenen erdigen Salze zersetzt, die Strychnin- und Brucinsalze aber unverändert in der Auflösung verbleiben. Man filtrirt von dem entstandenen Niederschlag die Flüssigkeit ab, setzt unter stetem Umrühren so viel Ätzlauge von 1,330 oder Ätzammoniakflüssigkeit, die man mit Wasser verdünnt hat, zu, als man vorher Bicarbonat angewandt hat, und läßt das Ganze 24 Stunden lang ruhig stehen. Es bildet sich nach einiger Zeit ein aus Strychnin und Brucin bestehender Niederschlag, der aufs Filtrum gebracht, getrocknet, zu feinem Pulver zerrieben, in einer verschlossenen Flasche unter öfterm Umschütteln mit 4 Theilen möglichst wasserfreiem Alkohol (in welchem das Strychnin unauflöslich ist) einige Stunden lang digerirt wird. Nachdem die Flüssigkeit von dem Ungelösten abgegossen und dieses Digeriren wiederholt vorgenommen worden ist, wird der Rückstand, welcher jetzt aus Strychnin mit nur wenig Brucin besteht, zur völligen Abscheidung des letztern mit Wasser wiederholt ausgekocht, bis das erkaltete Filtrat bei Zusatz einiger Tropfen der rauchenden Salpetersäure nicht weiter bräunlichroth gefärbt wird, sondern farblos bleibt. Das unaufgelöst geblie-

Digitized by Google

bene Strychnin wird gesammelt, getrocknet, und entweder in diesem Zustande zum medizinischen Gebrauch aufbewahrt, oder in verdünntem Alkohol aufgelöst und durchs Verdunsten der Auflösung in Krystalle gebracht. Die durchs Digeriren mit wasserfreiem Alkohol, so wie die durchs Kochen mit Wasser erhaltenen Auflösungen enthalten das Brucin, welche man zur Darstellung desselben mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und bis auf eine geringe Menge verdampft. Die erkaltete Flüssigkeit wird wieder mit der Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali bis zur gelinden alkalischen Reaction versetzt, vom etwanigen Niederschlag abfiltrirt und dann Ätzammoniakflüssigkeit im Überschuß zugesetzt. Das Brucin setzt sich nach kurzer Zeit in glänzend weißen Nadeln ab, welche man auf einem Filter von Druckpapier sammelt, mit reinem Wasser abwäscht und trocknet.

Man kann das Strychnin und Brucin auch nach andern Methoden darstellen, von denen hier die besten folgen: 1.) Man löse nach Caventou und Pelletier das alkoholische Extract der Krähenaugen in Wasser auf, fälle durch Bleiessig die mit den Alkaloiden verbundene Igasursäure nebst den färbenden und fettigen Theilen der Auflösung aus, entferne das überschüssig zugesetzte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff und koche die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit mit gebrannter Bittererde. Die Bittererde, sich mit der an die Alkaloide getretenen Essigsäure verbindend, scheidet die Alkaloide aus, die, sich der übrigen Bittererde beimengend, mit dieser den Präcipitat bilden. Nachdem derselbe mit kaltem Alkohol abgewaschen und getrocknet worden ist, werden die Alkaloide durch kochenden Alkohol daraus aufgelöst und, wie vorangegeben, von einander geschieden. 2.) Nach Merk kocht man die Krähenaugen mit der zur beständigen Bedeckung derselben nöthigen Menge Wasser, welchem der 8te Theil der angewandten Krähenaugen Schwefelsäure zugesetzt worden ist, 24 bis 36 Stunden in einem Kessel bis zur gänzlichen Erweichung, worauf sie zerquetscht oder zu einem Brei gemahlen und stark ausgepreßt werden. Der Rückstand ist dann nochmals mit Wasser auszukochen und auszupressen. Sämmtlich erhaltene Abkochungen werden mit überschüssigem Ätzkalk versetzt, die über dem Niederschlag stehende dunkle Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag ausgepreßt und letzterer 3 Mal mit der hinreichenden Menge kochendem Alkohol von 0,85 ausgezogen. Beide Auszüge werden zusammengegossen, etwas Wasser zugesetzt und aus einer Retorte oder Destillirblase der Alkohol abdestillirt. Aus der rückständigen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten ein aus den Alkaloiden und fremden Beimengungen bestehender Niederschlag aus, den man sammelt und so lange mit kaltem Alkohol auswäscht, als dieser sich noch stark färbt, worauf man ihn mit der nöthigen Menge Alkohol und Thierkohle kocht und die Auflösung noch heiß filtrirt. Beim Erkalten schießt daraus reines Strychnin an, und der in der Mutterlauge und den Abwaschflüssigkeiten befindliche Rest wird erhalten durch Verdampfen beider Flüssigkeiten, Auflösen des Rückstandes in Essigsäure, Entfärben der Lösung mit Thierkohle, Fällen des Filtrats mit Ätzammoniak, Auskochen des nach einigen Tagen gesammelten Niederschlags mit Wasser so

Digitized by Google

lange, als dieses beim Erkalten noch Brucin in Krystallen absetzt, Auflösen des ungelöst gebliebenen Strychnins in heißem Alkohol und Krystallisiren der Lösung.

Henry, der das Verhalten der Gerbsäure zu den Pflanzenbasen näher beobachtete, hat gefunden, daß die nicht flüchtigen Alkaloide aus verdünnten Lösungen ihrer Salze durch Eichengerbsäure so vollständig ausgefällt werden können, daß darauf eine vortheilhafte Darstellungsmethode derselben zu gründen ist. Es lassen sich daher auch die Alkaloide der Krähenaugen auf die Weise erhalten, daß man den mit schwefelsäurehaltigem Wasser gemachten Auszug der Krähenaugen möglichst genau mit Ätzlauge oder besser mit Ammoniak neutralisirt und daraus die Alkaloide mit einer frischen Galläpfelinfusion fällt. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen (im heißen ist er löslich) und gelinde ausgepreßt, so daß er eine feuchte Masse bildet. Diese vermischt man genau mit Kalkhydrat im Überschuß und trocknet das Gemisch im Wasserbade aus, worauf man daraus mit Alkohol die Alkaloide auskocht, welcher sie dann beim Verdunsten auf diese einfache Weise rein zurückläßt.

Das Strychnin, wie es durch Krystallisation aus der alkoholischen Lösung gewonnen wird, erscheint in sehr kleinen, weißen, glänzenden, 4seitigen, von allen 4 Flächen aus zugespitzten Prismen. Beim schnellen Verdampfen und Erkalten seiner Auflösung scheidet es sich als ein weißes, körniges Pulver aus. Es verändert sich nicht an der Luft, ist unschmelzbar, entwickelt, in einem Platinlöffel erhitzt, farblose Dämpfe, bräunt sich und verschwindet bis auf einen kleinen kohligen Rest, der bei weiterm Erhitzen zuletzt auch davon geht. Im verschlossenen Gefäße zersetzt es sich bei + 312, in einer niedrigen Temperatur scheint es sich zum Theil zu sublimiren. Im Wasser ist es schwer auflöslich, bei + 8 erfordert es 6000, bei der Siedhitze 2500 Theile Wasser zur Auflösung. Ätzalkalien vermehren seine Auflöslichkeit im Wasser. Absoluter Alkohol löst es nur unbedeutend, 70prozentiger dagegen reichlich auf, so wie es auch von flüchtigen Ölen aufgenommen wird. Dagegen ist es in Äther und flüchtigen Ölen fast unauflöslich. Auf die Geruchsorgane wirkt es nicht ein, sein Geschmack ist aber aufs äußerste unangenehm bitter und gleichsam metallisch, der selbst in der kalten wässerigen Auflösung noch deutlich hervortritt. Es reagirt deutlich alkalisch, neutralisirt auch die Säuren vollständig. Vitriolöl zerstört es nicht; die verdünnte Schwefelsäure löst es zu schwefelsaurem Strychnin auf, rauchende Salpetersäure löst es unter Zersetzung mit grünlichgelber Farbe auf; mit Wasser verdünnt ist die Auflösung gelb und wird durch Zinnchlorür nicht entfärbt; ist dem Strychnin aber noch Brucin beigemengt, so erzeugt die Salpetersäure damit eine rothe Färbung. Das Strychnin wirkt auf den thierischen Organismus als ein heftiges Gift. Die Strychninsalze sind krystallisirbar, in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich, schmecken höchst bitter und enthalten, wenn sie bei + 80 getrocknet worden sind, kein Krystallisationswasser mehr. Wegen ihrer Löslichkeit wirken sie noch weit heftiger giftig, als das reine Strychnin. Durch Gallustinktur werden sie zu gerbsaurem

Digitized by Google

Strychnin und durch Ätzalkalien als reines Strychnin weiß präcipitirt; Chlorwasser trübt sie stark, chlorsaures Kali und Jodkalium fällt sie weiß, Gold- und Platinauflösung aber gelb. Mit mehreren Metallsalzen bilden die Strychninsalze Doppelsalze, so vereinigt sich z. B. das salzsaure Strychnin mit dem Queckſilberchlorid zu einer dergleichen Zuſammenſetzung und fällt als ein weißer kryſtalliniſcher Niederſchlag zu Boden, wenn man ſalzſaures Strychnin mit einer Queckſilberſublimatauflöſung zuſammenbringt. Die Strychninſalze nehmen im trocknen Zuſtande mit Salpeterſäure vermiſcht eine rothe Farbe an, wenn ſie nur eine Spur von Brucin enthalten, von dem ſie ſchwer ganz frei darzuſtellen ſind. Als ein ſehr empfindliches Reagens auf die Strychninſalze hat Artus das Schwefelcyankalium empfohlen, welches in den Auflöſungen derſelben einen weißen Niederſchlag erzeugt. Nach Winkler äußert jedoch das Schwefelcyankalium auf andere Alkaloide ähnliche Wirkungen, namentlich auf Chinin, worauf aber Artus erwiderte, daß dieſe Reaktion auf andere Alkaloide entweder gar nicht oder doch nur in einem ſo unbedeutend geringen Grade ſtattfinde, daß ſie mit jener auf die Strychninſalze in keinen Vergleich geſetzt werden könne. Das Strychnin iſt zuſammengeſetzt aus **30** At. Kohlenſtoff, **32** At. Waſſerſtoff, **2** At. Stickſtoff und **3** At. Sauerſtoff.

Von den Strychninſalzen iſt nur das ſalpeterſaure Strychnin als Arzneimittel aufgenommen worden. Man ſtellt es dar, wenn man das nach obigen Angaben bereitete Strychnin in einer Schale mit heißem deſtillirten Waſſer anreibt und nach und nach unter Umrühren ſo lange verdünnte Salpeterſäure zuſetzt, bis ſich das Strychnin zu einer neutralen, oder nur ſehr ſchwach ſauer reagirenden Flüſſigkeit aufgelöſt hat, worauf man noch ein wenig Strychnin zuſetzt, das Ganze eine halbe Stunde lang digerirt, die Flüſſigkeit durch ein möglichſt kleines, mit Waſſer genäßtes Filter von Druckpapier ſeiht und bei ganz gelinder Wärme bis zum Kryſtalliſationspunkt abdampft. Das ſalpeterſaure Strychnin kryſtalliſirt in perlmutterglänzenden, büſchelförmig vereinigten weißen Nadeln, man trennt die Kryſtalle durchs Filtrum, ſpült ſie mit wenig Waſſer ab und hebt ſie nach dem Trocknen in einem verſchloſſenen Glaſe auf. Aus der Mutterlauge ſchießt bei weiterm Verdunſten noch mehr ſalpeterſaures Strychnin an, zuletzt aber, wenn zugleich ſalpeterſaures Brucin zugegen war, geſteht die Lauge zu einer gummiähnlichen Maſſe oder zu feſten Kryſtallen, aus welcher, wenn man ſie wieder in Waſſer auflöſt und mit Ätzlauge oder Magneſia zerſetzt, das Brucin rein dargeſtellt werden kann. Jedoch bleibt immer ein Antheil Brucin in den Flüſſigkeiten aufgelöſt, der ſich erſt in einigen Tagen in Kryſtallen abſcheidet. Das ſalpeterſaure Strychnin iſt in Waſſer leicht löslich, in Alkohol ſchwer, in Äther ganz unauflöslich. Über den Siedpunkt des Waſſers erhitzt, bläht es ſich auf und verpufft endlich, jedoch ohne Feuerentwicklung, eine kohlige Maſſe hinterlaſſend. Setzt man der geſättigten Auflöſung des ſalpeterſauren Strychnins einige Tropfen Salpeterſäure zu, ſo entſteht ſaures ſalpeterſaures Strychnin, welches beim

Digitized by Google

Erkalten in äußerst feinen Nadeln kryſtalliſirt, die beim Erhitzen mit Feuererſcheinung verpuffen. Das neutrale ſalpeterſaure Strychnin beſteht aus 1 Th. Strychnin und 1 Th. Salpeterſäure.

Das reine Strychnin ſoll zuweilen mit Bittererde oder phosphorſaurer Kalkerde verfälſcht vorkommen, welche Beimengungen leicht zu entdecken ſind, indem beim Ausglühen einer Probe davon nur das Strychnin verbrennt, die Erden und erdigen Salze aber im Rückſtande bleiben. Die gewöhnlichſte Beimengung, die das Strychnin enthält, iſt Brucin, das mit ihm zugleich vorkommt, und welches, wie ſchon oben erwähnt worden iſt, durch die rothe Farbe entdeckt wird, die ein damit verunreinigtes Strychnin beim Erwärmen mit Salpeterſäure annimmt. Indeſſen iſt dieſe Verunreinigung wohl wenig zu fürchten, da beide Alkaloid ein ihrer Wirkung auf lebende Organismen beinahe übereinſtimmen.

Das Brucin, welches das Strychnin in der Ignatiusbohne, den Krähenaugen ꝛc. begleitet, wurde zuerſt in der falſchen Auguſtura-Rinde entdeckt und aus derſelben von Pelletier und Caventou dargeſtellt. Es ſoll in dieſer Rinde an Gallusſäure gebunden vorkommen, und die Rinde auſſer dieſem Alkaloidſalz noch Fett, Farbſtoff, Gummi und Zucker enthalten. Um das Brucin daraus darzuſtellen, muß man zuerſt durch Digeſtion mit Äther das Fett ausziehen, dann die Rinde mit gewöhnlichem Alkohol wiederholt auskochen, aus dieſen Abkochungen den Alkohol abdeſtilliren und den wäſſerigen Rückſtand ſo lange mit Bleizuckerauflöſung verſetzen, bis kein Niederſchlag mehr erfolgt, wodurch der Farbſtoff und die Gallusſäure gefällt werden. Man filtrirt hierauf die Flüſſigkeit von dem Niederſchlage ab, befreit dieſelbe durch Schwefelwaſſerſtoffgas von dem überſchüßig zugeſetzten Bleiſalz, kocht ſie mit Bittererde, filtrirt und dampft ab, wo mit Farbſtoff verunreinigtes körniges Brucin zurückbleibt. Dieſes verwandelt man durch Zuſatz von Sauerkleeſäure in ſauerkleeſaures Brucin, behandelt dieſes mit eiskaltem abſoluten Alkohol, welcher den Farbſtoff aufnimmt und reines ſauerkleeſaures Brucin zurückläßt. Endlich zerſetzt man das ſauerkleeſaure Brucin durch Einkochen mit Bitter- oder Kalkerde, zieht das freigemachte Brucin mit Alkohol aus, filtrirt und dampft ab. Sollte das ſo erhaltene Brucin noch gefärbt ſeyn, ſo iſt die Behandlung mit Sauerkleeſäure zu wiederholen. — Das Brucin bleibt auch ſtets bei Darſtellung des Strychnins in den Abwaſchflüſſigkeiten aufgelöſt zurück und kann durch Verdunſten derſelben, Ausziehung des Rückſtandes mit abſolutem Alkohol und öfteres Umkryſtalliſiren der alkoholiſchen Löſung rein erhalten werden.

Das Brucin, welches ſich gegen das Strychnin faſt wie das Chinin zu dem Cinchonin verhält, kryſtalliſirt beim freiwilligen Verdunſten ſeiner mit etwas Waſſer verdünnten Alkoholauflöſung in farbloſen, durchſichtigen, geſchobenen, 4ſeitigen Prismen; häufig, und zwar beim ſchnellen Verdampfen ſeiner Auflöſung, bildet es glänzend weiße Nadeln, oder undeutliche körnige Kryſtalle. Es ſchmilzt bei + 96 R. zu einer farbloſen Flüſſigkeit, dabei 20 Procent an Kryſtallwaſſer verlierend, und erſtarrt beim Erkalten zu einer

Digitized by Google

wachsähnlichen nicht krystallinischen Masse (reines Brucin), welche, gepulvert und mit Wasser in Berührung gesetzt, nach einiger Zeit wieder Hydratwasser aufnimmt und ein krystallinisches Ansehen erlangt. In stärkerer Hitze wird es zerstört. Das Brucin ist geruchlos, luftbeständig, von anhaltend bitterm Geschmacke und heftig giftiger Wirkung. In 320 Theilen kaltem Wasser und 150 Theilen kochendem ist es löslich; die Lösung wird durch Gold- und Platinsolution getrübt, durch mineralisches Chamäleon grün gefärbt, durch Ätzalkalien gefällt. Auch im Alkohol ist es leicht löslich, desgleichen etwas löslich in flüchtigen Ölen, aber unauflöslich in Aether. Vitriolöl färbt es zuerst roseuroth, dann rothbraun, orangegelb und endlich nach 24 Stunden olivengrün. Rauchende Salpetersäure löst es unter starkem Aufbrausen mit amaranthrother Farbe auf; Salpetersäure von 1,20 nimmt es mit nach und nach zunehmender braunrother Farbe auf, welche nach 24 Stunden sehr dunkel erscheint. Durch Zinnsolution verwandelt sich die rothe Flüssigkeit in violett. Das Brucin reagirt deutlich alkalisch und gibt mit den Säuren neutrale und saure Salze, die meistens krystallinisch darzustellen sind, sehr bitter schmecken, sich leicht in Wasser auflösen, durch Alkalien, Morphin und Strychnin gefällt werden und übrigens wie die reinen Bruciulösungen reagiren. Salpetersäure färbt die Brucinsalze roth und dann schwarz. Das saure salpetersaure Brucin bildet harte und schwer auflösliche Krystalle, das entsprechende Strychninsalz dagegen weiche, haarförmige, leicht auflösliche Krystalle. Durch die beschriebenen Eigenschaften des Brucins unterscheidet es sich hinlänglich von dem Strychnin. Das Brucin besteht im wasserleeren Zustande aus 32 At. Kohlenstoff, 36 At. Wasserstoff, 6 At. Sauerstoff und 2 At. Stickstoff. Im krystallisirten Zustande enthält es noch 6 At. Wasser. Bis jetzt hat weder das Brucin noch eins seiner Salze medizinische Anwendung gefunden.

Die Igasursäure, an welche die Pflanzenbasen in den Krähenaugen gebunden sind, kann abgeschieden werden, wenn man den alkoholischen Auszug der Krähenaugen abdampft, mit Wasser vermischt, filtrirt, hierauf mit gebrannter Kalkerde digerirt, wo mit den Alkaloiden zugleich igasursaure Kalkerde zu Boden fällt. Aus dem Niederschlag wird, nachdem er vorher mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und mittelst Behandeln mit kochendem Alkohol die Alkaloide daraus entfernt worden sind, durch Kochen mit Wasser die igasursaure Kalkerde aufgelöst, die Auflösung mit Bleizucker gefällt, das entstandene unlösliche igasursaure Bleioxyd in Wasser vertheilt und durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Die über dem gebildeten Schwefelblei stehende, die Igasursäure enthaltende Flüssigkeit wird bis zur Saftdicke verdunstet und der Krystallisation überlassen. Die krystallisirte Säure hat einen sauren und zugleich herben Geschmack, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und zeichnet sich durch ihre Wirkung auf die Kupfersalze aus, die von ihr eine grüne Färbung erhalten und nach einiger Zeit damit einen hellgrünen, in Wasser nur wenig auflöslichen Niederschlag bilden.

Digitized by Google

Die Ignatiusbohnen, welche nur selten in die Hände des Publikums kommen, werden auch wohl selten Vergiftungen veranlassen; desto häufiger kann es aber durch die Krähenaugen geschehen, die zur Tödtung der Ratten und Mäuse öfters angewendet werden. Das Pulver der Krähenaugen läßt sich erkennen an der gelblichgrauen Farbe, seiner leichten, gleichsam wolligen Beschaffenheit und seinem eigenthümlichen, sehr bittern Geschmack. Auf glühende Kohlen gestreut, entzündet es sich und zersetzt sich unter Verbreitung eines dicken weißen Rauches. Vitriolöl schwärzt es; Salpetersäure theilt ihm eine dunkelgelbe Farbe mit. Wird es mit destillirtem Wasser gekocht, so erhält man eine gelbliche, trübe Flüssigkeit, die durch Ammoniak dunkler, durch Salpetersäure gelbroth und von Galläpfeltinktur grauweiß gefärbt wird. Das Strychnin selbst kann nach einer der vorbeschriebenen Methoden aus dem Krähenaugenpulver abgeschieden und an seinem Verhalten gegen Reagentien erkannt werden. In seiner 100fachen Verdünnung wird konzentrirte Salpetersäure (da es gewöhnlich etwas Brucin enthält) eine orangerothe Färbung bewirken und Schwefelcyankalium selbst bei der 2000fachen Verdünnung eines Strychninsalzes darin in wenigen Minuten nadelförmige Krystalle erzeugen. Um das Strychnin in den Magenkontentis nachzuweisen, gieße man, nach Merk, die flüssigen Theile von den festen ab, wasche die letztern einigemal mit konzentrirter Essigsäure ab, dampfe die Flüssigkeit zur Trockne ein, behandle den Rückstand darauf 2mal mit kochendem Alkohol, verdampfe die alkoholische Lösung bis zur Syrupdicke, und versetze sie mit Ammoniak, wodurch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird mehreremal mit kaltem Wasser gewaschen, darauf in Essigsäure gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Man dampft die Flüssigkeit ein, zieht sie mit kochendem Alkohol aus und läßt denselben sehr langsam verdunsten, wo dann essigsaures Strychnin in Krystallen erhalten wird, welches man, wie oben angegeben worden ist, prüft.

Succi inspissati. Eingedickte Säfte (Fruchtsäfte). Außer den im 1. B. S. 643 erwähnten eingedickten Pflanzensäften hat man auch die abgedampften Säfte verschiedener saurer und anderer Früchte in den Apotheken vorräthig. Sie führen den Namen Roob oder Muß (Roob) und werden dargestellt durch Zerstampfen der Früchte oder Beeren, Auspressen des Saftes und Eindampfen desselben bei gelinder Wärme zur Honigconsistenz. Von dieser Klasse von Heilmitteln sind folgende noch in Gebrauch:

Succus Dauci inspissatus, Roob Dauci, Eingedickter Mohrrübensaft. Frische, gereinigte und kleingeschnittene oder in einem steinernen oder hölzernen Mörser breiartig zerstoßene Gelberüben werden mit der Hälfte ihrer Menge Wasser übergossen und in einem zinnernen Kessel weich gekocht. Die gekochte Masse wird hierauf ausgepreßt und der erhaltene Saft, nachdem man ihn durch ein wollenes Tuch geseiht und nach einmaligem Aufwallen durchs Abschäumen geklärt hat, bei gelinder Wärme bis zur Honigdicke abgedampft. Der angenehm süß schmeckende, dunkelbraungelbliche Dicksaft muß in verbundenen, steinzeugnen Gefäßen

Digitized by Google

an einem kalten Orte aufbewahrt werden. Will man den käuflichen Mohrrübensaft zum Arzneigebrauch anwenden, so muß er in Wasser aufgelöst, nach dem Klarabgießen durchgeseiht und zuerst bei gelindem Feuer, darauf im Wasserbade zur Consistenz eines dicken Zuckersaftes verdampft werden. — Der aus den frischen Möhren ausgepreßte Saft enthält nach Einhof: Wasser, Eiweiß, Schleimzucker und Pflanzenfaser. Bouillon-Lagrange fand darin Stärkmehl, sauren äpfelsauren Kalk und einen eigenthümlichen, gelben Farbstoff (Carotin, s. S. 375). Wackenroder erhielt aus den Möhren ein farbloses ätherisches Öl von eigenthümlichem starken penetrirenden Geruch und erwärmendem, etwas widerlichen Geschmack. Vauquelin fand in dem Saft der gelben Möhren auch Manit, welches sich aber nach Langier erst in Folge theilweiser Zersetzung des Saftes bildet, im frischen Möhrensafte aber nicht enthalten ist.

Succus Juniperi inspissatus, Roob Juniperi, Eingedickter Wachholderbeersaft. Die reifen, frischen und zerstoßenen Wachholderbeeren werden in gemeinem Wasser gekocht, bis sie weich geworden sind, und darauf, doch nicht allzustark, ausgepreßt. Der ausgepreßte und durch Absetzenlassen und Coliren gereinigte Saft ist bei gelindem Feuer zur Honigconsistenz abzudampfen. — Die Wachholderbeeren enthalten nach Trommsdorf (Taschenbuch 1822 S. 45) Wasser, ätherisches Öl, Wachs, Harz, Zucker, verbunden mit äpfelsaurem und essigsaurem Kalk, Gummi, mit Pflanzensalzen verbunden, und Holzfaser. Nach Blanchet scheint das wirksame Princip im Roob Juniperi wahrscheinlich ein Gemisch von Oxyd und Hydrat des Wachholderbeeröls zu seyn, und demgemäß würde die zweckmäßigste Bereitung des Roobs darin bestehen, die Beeren in einem Destillirapparate bei 40° C. auszuziehen, da sich bei dieser Temperatur das Öl bei Gegenwart von Wasser sehr schnell in krystallinisches, in Wasser lösliches Hydrat verändert.

Succus Sambuci inspissatus, Roob sambuci, Hollerbeermuß. Dem aus den reifen Hollerbeeren gepreßten und durchs Absetzenlassen gereinigten Saft wird der sechzehnte Theil gepulverter, weißer Zucker zugesetzt und durchs Verdunsten zur Honigconsistenz gebracht. Nach Riederer (B. Repert. 46 S. 250) ist es am zweckmäßigsten, die zur Bereitung des Roobs frisch gepflückten Beeren in einem großen, blankgescheuerten kupfernen Kessel über das Feuer zu bringen, mit einem hölzernen Pistill zu rühren, die Hitze dann bis zum Kochen zu erhöhen und die dabei zerplatzenden Beeren durch den Pistill vollends zu zerdrücken. Sobald nun auf diese Weise die Beeren vollkommen zerarbeitet sind, kommt der Kessel vom Feuer, und jene werden in kleinen Säcken in einer hölzernen Presse ausgepreßt, der erhaltene Saft einige Zeit zum Absetzen stehen gelassen, dann durch ein Tuch abgeseiht und wieder in einem geräumigen Kessel unter sehr starkem Kochen — und zwar so, daß die Masse immer bis an den Rand des Kessels steigt, wobei man mittelst eines Fächers das Übersteigen verhindert — bis zur dünnen Syrupconsistenz eingedickt, hierauf der feingepulverte Zucker hinzuge-

Digitized by Google

bracht und bis zur gehörigen Consistenz unter stetem Umrühren bei etwas vermindertem Feuer gebracht. Das auf diese Art bereitete Roob Sambuci hat in dünnen Schichten eine schöne dunkelrothe Farbe, löst sich vollkommen in Wasser auf, hat eine sulzige Consistenz, einen angenehmen Geschmack nach frischen Hollunderbeeren und enthält nie eine Spur von Kupfer. Daum (B. Rep. 41 S. 290) bereitet das Roob sambuci auf die Weise, daß er die reifen Beeren in einem hölzernen oder steinernen Mörser zerquetscht, und das Mark, ohne es viel mit Wasser zu verdünnen, durch ein Haarsieb treibt und, nachdem es mit der vorschriftmäßigen Menge Zucker versetzt ist, in einer Porzellanschale oder im zinnernen Kessel unter beständigem Umrühren im Dampfbade oder überhaupt bei mäßiger Wärme bis zur gehörigen Consistenz abdampft. Das Roob hat die natürliche bläulichrothe oder violette Farbe und ist von vorzüglicher Güte. Böhm (B. Rep. n. R. 1 B. S. 256) hält es für gerathen, die zerquetschten Hollunderbeeren 1 bis 2 Tage stehen zu lassen, worauf sich der Saft besser auspressen läßt. — Das Hollermuß wird häufig von den Landleuten bereitet, aber selten mit gehöriger Vorsicht, sie lassen auch gewöhnlich die Beeren nicht zur vollkommenen Reife kommen, und wenden oft sehr unreinlich gehaltene kupferne Kessel an, in welchen sie dann auch das Muß erkalten lassen. Das käufliche Hollermuß besitzt daher meistens eine braunschwarze Farbe, einen brenzlichen Geschmack und hinterläßt bei der Auflösung einen Rückstand, ist auch nicht selten mit Kupfer verunreiniget. Man muß daher, im Fall man von einem angekauften, übrigens gut aussehenden Roob Gebrauch machen will, dasselbe auf die Verunreinigung mit Kupfer dadurch prüfen, daß man eine hellpolirte Messingklinge hineinstellt. Zeigt sich auf dieser nach einiger Zeit ein Beschlag mit metallischem Kupfer, so schütte man das Roob in einen eisernen Kessel, verdünne es mit Wasser und koche es über gelindem Feuer unter beständigem Umrühren mit einem eisernen Spatel, der, sobald er mit einer kupfrigen Rinde bedeckt ist, mit einem frischen so lange vertauscht wird, bis der zuletzt gebrauchte Spatel nach leichtem Abspühlen mit Wasser auch nicht die geringste Spur von Kupfer zeigt. Dann seihe man, zur Abscheidung der stets noch vorhandenen Unreinigkeiten, das Ganze durch und rauche es bei gelindem Feuer zur gehörigen Consistenz ab. Da aber das Roob durch diese Reinigungsmethode eisenhaltig wird, so hat Catel ein anderes Verfahren angegeben, darin bestehend, das Roob mit Wasser zu verdünnen, von neuem in einem blanken kupfernen Kessel zu kochen, dann in einem steingutenen Topfe erkalten zu lassen, hierauf durch vorsichtiges Abgießen vom Bodensatze zu trennen, und die abgegossene Flüssigkeit im kupfernen Kessel zu inspissiren. Der Zuckerstoff des Roobs zersetzt nemlich durch abermaliges Kochen das durch vegetabilische Säuren aufgelöste Kupferoxyd, welches mit organischen Stoffen verbunden niederfällt. Bei der Aufbewahrung hat man noch darauf zu sehen, daß das Roob, so wie alle eingedickten Säfte, nicht, besonders bei warmer Sommerszeit, in Gährung übergehe und verderbe.

Digitized by Google

Das zur gehörigen Consistenz gebrachte Roob sambuc. stellt nach dem Erkalten ein dickes, in Masse schwärzlich aussehendes Muß dar, welches sich, auf weißes Papier dünn ausgestrichen, mit dunkelblauer (röthlichblauer) Farbe zeigt, beim Herausnehmen mit einem Spatel kurz abreißt, sich also nicht zu Fäden ausziehen läßt und sich in dieser Hinsicht ungefähr wie die nicht sehr stark eingedickten Säfte des Schierlings, Bilsenkrauts ꝛc. verhält; es besitzt selbst ohne den geringsten Zuckerzusatz einen eigenthümlichen, milden, ziemlich süßen, kaum merkbar säuerlichen Geschmack, setzt beim Auflösen in Wasser keinen oder doch nur einen sehr geringen Bodensatz ab und gibt damit eine klare, schön dunkelviolettblaue Flüssigkeit.

Das käufliche Roob muß, wenn es zum medizinischen Gebrauch Anwendung finden soll, wenigstens folgende Eigenschaften besitzen: Es hat die Consistenz der aus dem Safte bereiteten Pflanzenextracte, ist in Masse fast schwarz, erscheint aber, auf weißes Papier dünn ausgestrichen, mit dunkelrother Farbe, eben so seine Auflösung in Wasser, die nur einen geringen Bodensatz fallen lassen darf. Der Geschmack ist gemeiniglich etwas brandig, wenig süßlich, etwas säuerlich, fast milde, mitunter jedoch auch herb; er darf im Schlunde keinen brennenden oder kratzenden Nachgeschmack hinterlassen, sondern muß sich stets gleich bleiben und bald verschwinden. Der Geschmack darf ferner nicht schleimig oder schlüpfrig und nicht wirklich süß seyn. Im Munde muß sich das Muß auflösen. — Das käufliche Roob sambuc. wird mit Roob Cynosbati, mit Succ. Dauci insp., mit Roob Sorborum und zur Verdeckung des kratzenden Geschmackes von letzterem mit andern süßen Säften, wie Runkelrübensaft, Birnen- oder Äpfelmuß oder auch den erstgenannten Mußarten verfälscht. Durch die sehr häufige Verfälschung mit Hahnebuttenmuß (Roob Cynosbati) bekommt das Roob Sambuci eine hellbraune, ins Röthliche stechende Farbe, einen schleimigen, schlüpfrigen und süßen Geschmack und eine zähere Consistenz. Die wässerige Auflösung eines so verfälschten Fliedermußes erscheint mehr röthlich und ist beständig schleimig und schlüpfrig. Die Verfälschungen mit Mohrrübensaft und Runkelrübensaft sind beide durch ihren eigenthümlichen, nicht zu verkennenden Geschmack zu entdecken. Durch die besonders oft vorkommende Verfälschung mit Quitschenmuß (Roob sorborum) wird die Consistenz des Hollermußes wenig oder gar nicht verändert; bisweilen bleibt auch die Farbe ungeändert, gemeiniglich wird diese etwas heller; das deutlichste Merkmal aber gewährt der Geschmack, indem schon, wenn etwas des verfälschten Fliedermußes auf die Zunge gebracht wird, der stark brennende Geschmack des Quitschenmußes bemerklich wird, der sich beim Verschlucken noch deutlicher zu erkennen gibt und zuletzt im Schlunde einen unausstehlich kratzenden und brennenden Nachgeschmack zurückläßt. Die Auflösung eines so verfälschten Mußes in Wasser ist immer röthlichbraun und gemeiniglich trübe. — Der Saft der Hollunderbeeren enthält viel Äpfelsäure und nur wenig Zitronen-

Digitized by Google

säure, dabei viel Zucker, aber wenig Pflanzengallerte. Diese Bestandtheile gehen in das Roob über.

Das aus den Beeren des Attig-Hollunders (Sambucus Ebulus) dargestellte Roob, welches neben dem Hollundermuß an manchen Orten noch vorräthig gehalten werden muß, enthält Zucker, Pflanzensäure und einen rothen Farbstoff. Die Bereitung dieses Mußes geschieht auf gleiche Weise, wie die des Hollundermußes.

Sulphur. Schwefel.

Der Schwefel, ein bis jetzt noch unzerlegter Körper, ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Er kommt in allen 3 Naturreichen, jedoch am reichlichsten im Mineralreiche vor. Hier findet er sich entweder: 1) im gediegenen Zustande, d. h. isolirt, oder ohne mit andern Stoffen chemisch verbunden zu seyn, in vulkanischen Gegenden, z. B. bei Puzzoli im Neapolitanischen, im Kirchenstaate, in Sicilien, auf Island und an mehreren andern Orten, vorzüglich ist er zu Solfatara am Vesuv in so großer Menge anzutreffen, daß fast ganz Europa damit versehen werden könnte; oder 2) mit Metallen verbunden, in den Kiesen, Blenden, z. B. als Schwefeleisen (Schwefelkies), als Schwefelkupfer u. s. w.; 3) mit Wasserstoff verbunden als Schwefelwasserstoffsäure in den Schwefelquellen; 4) mit Sauerstoff vereinigt als schweflige Säure und Schwefelsäure und in dieser Verbindung häufig in den schwefelsauren Salzen. — Im Pflanzenreiche findet er sich z. B. in den Zwiebeln, im Knoblauch, im Senf, dem Stinkasant, mehreren Hülsenfrüchten, der Eibischwurzel und ist in den meisten Fällen in den ätherischen Ölen dieser Pflanzen enthalten; im Thierreiche ist er in den Eiern, Haaren u. s. w. angetroffen worden.

Die Gewinnung des Schwefels geschieht im Großen, und zwar entweder aus dem natürlich vorkommenden, gediegenen Schwefel, oder aus dem Schwefelkies. Um ihn aus dem gediegenen Schwefel darzustellen, wird letzterer, nachdem er von den steinigen und erdigen Beimengungen zum größten Theil durch Pochen (Zerstoßen) befreit worden ist, einem Destillations- und Schmelzungsprozeß unterworfen, indem man weite, irdene, ungefähr 3 Fuß hohe Töpfe oder Tiegel mit Schwefelstücken füllt, dieselben durch Deckel genau und luftdicht verschließt und in einem Galeerenofen neben einander stellt. Am obern Ende der Gefäße ist zur Seite derselben eine irdene Röhre eingefügt, welche nach einer oben verschlossenen, unten aber in ein Rohr sich öffnenden irdenen Vorlage führt, unter der ein hölzernes Gefäß mit Wasser steht. Werden nun die Gefäße im Ofen erhitzt, so kommt der Schwefel in Fluß, verflüchtigt sich, geht durch die Röhre in die Vorlage, aus der er in den Zuber tropft, worin er erstarrt. Der so gewonnene Schwefel heißt Rohschwefel, enthält aber noch erdige Beimengungen, welche bei der Destillation mit übergerissen wurden, obschon der größte Theil derselben in den Gefäßen zurückbleibt. Der Rohschwefel wird nun

Digitized by Google

auf zweierlei Wegen gereinigt; man läßt ihn entweder in einem bedeckten gußeisernen Kessel schmelzen, wo beim ruhigen Stehen sich die erdigen Theile zu Boden setzen, und gießt den jetzt klaren Schwefel vor dem Erstarren in angefeuchtete, hölzerne Formen, oder man unterwirft ihn, wie es jetzt gewöhnlich geschieht, noch einer zweiten Destillation. Dieses letztere Verfahren wird in einem Apparat vorgenommen, in welchem man nach Belieben sowohl Schwefelblumen, als auch sogenannten Stangenschwefel darstellen kann. Derselbe besteht aus einem gußeisernen Kessel, welcher als Retorte, und aus einer aus Mauerwerk aufgeführten gewölbten Kammer, welche als Vorlage dient. Letztere ist durch einen gemauerten Kanal, der dem Hals einer Retorte gleicht, mit dem Kessel in Verbindung gebracht. In den Kessel wird der Schwefel durch eine mit einer eisernen Thüre zu verschließenden Öffnung eingetragen, und der Kessel erhitzt. Der Schwefel, in Fluß gerathend, verflüchtigt sich; die Dämpfe desselben treten durch den Kanal in die Kammer, wo sie, mit der darin befindlichen kalten Luft in Berührung kommend, erstarren und sich als ein feines, gelbes Pulver (das die sogenannten Schwefelblumen, Flores Sulphuris, darstellt) an die Wände und zu Boden setzen. Verflüchtigt sich nur wenig Schwefel, so daß sich die Dämpfe langsam entwickeln, wobei die Wände und die Luft der Kammer stets möglichst kühl bleiben, so bilden sich vorzugsweise Schwefelblumen; verdampft dagegen der Schwefel unausgesetzt, so daß die Kammer nach und nach heiß wird, und die Temperatur darin bis auf + 108° und darüber steigt, so schmilzt der Anfangs sublimirte Schwefel und fließt an den Wänden herab, eben so verdichten sich dann die fortwährend erzeugten Schwefeldämpfe zu tropfbar flüssigem Schwefel, welcher sich auf dem Boden der Kammer ansammelt, aus welcher er durch eine angebrachte Öffnung, die zeither verschlossen gehalten wurde, abgelassen und in hölzerne Formen geleitet wird. Nach dem Erkalten des Schwefels wird derselbe herausgestoßen und unter dem Namen Stangenschwefel, gelber Schwefel, (Sulphur citrinum) in den Handel gebracht. Die Schwefelblumen werden durch eine an der Kammer befindliche Thür, die während der Arbeit luftdicht verschlossen bleibt, herausgenommen. Im Kleinen läßt sich der Verlauf der eben beschriebenen Operation beobachten, wenn man in einer kleinen Retorte etwas Schwefel über einer Alkoholflamme erhitzt. Im Anfang des Versuchs, wenn der Apparat und die darin befindliche Luft noch nicht sehr erwärmt ist, setzen sich Schwefelblumen als ein gelber Staub im Hals der Retorte und in der Vorlage an; später aber, bei verstärkter Hitze, wo die Retorte sich ganz mit pomeranzenfarbnem Schwefeldampf anfüllt, destillirt nur flüssiger Schwefel über, der zu einer zusammenhängenden derben Masse erstarrt.

In großer Menge wird auch der Schwefel aus dem Schwefelkies durch Destillation dargestellt. Man nimmt diese Arbeit gewöhnlich in großen, länglichen, cylindrischen Gefäßen vor, die entweder aus Töpferthon oder aus Eisen verfertigt und in einem Galeerenofen in fast wagrechter Stellung

Digitized by Google

eingemauert und mit kleinen eisernen, kühlgehaltenen Kolben an ihrer Öffnung zusammengekittet sind. Wenn der Schwefelkies, welcher Doppeltschwefeleisen ist, in diesen Destillationsgefäßen bis zu einem gewissen Grad erhitzt worden, so läßt derselbe einen Theil seines Schwefels fahren (s. 1 B. S. 792), der sich in den Vorlagen sammelt und zum Theil durch dieselben hindurchsickernd den sehr reinen Tropfschwefel bildet. Die Destillation der gröblich zerstoßenen Kiese wird auch in runden, nach vorn sich verengenden Röhren oder Retorten, deren vorderes Ende mit einem eisernen, mit Wasser gefüllten Gefäß in Verbindung steht, vorgenommen. Der in den Vorlagen enthaltene Schwefel wird herausgenommen, umgeschmolzen, abgeschäumt, decantirt und, wie schon vorhin erwähnt worden, zu Stangen ausgegossen, oder durch Sublimation in großen eisernen, mit einem Helm oder Sturz versehenen Kolben gereinigt. Der Rückstand in den Gefäßen ist einfach Schwefeleisen mit noch einem Antheil Doppeltschwefeleisen verbunden; man nennt denselben Schwefelabbrände und benutzt ihn auf Eisenvitriol. Eine andere Gewinnungsweise des Schwefels besteht darin, daß man den Schwefelkies in eigene Ofen einsetzt, welche lange, liegende Schornsteine haben, die zunächst am Ofen von Ziegeln gemauert, übrigens aber aus Holz gebaut sind. Die Schwefelkiese werden im Ofen angezündet und brennen dann von selbst fort. Durch die dabei erzeugte Hitze wird ein Theil des Schwefels ausgetrieben, welcher, dem aufsteigenden Rauche folgend, sich in den Holzschloten, durch welche er zieht, absetzt, während ein anderer Theil sich entzündet und mit dem Eisen zugleich verbrennt. An mehrern Orten Deutschlands erhält man Schwefel beim Rösten arsenikhaltiger Erze; ein solcher Schwefel ist aber gewöhnlich mit Arsenik verunreinigt. — Bei der Reinigung des Rohschwefels auf die eine oder andere Weise bleibt ein grauer, erdiger, noch etwas Schwefel enthaltender Rückstand, Schwefelschlacke genannt; er besteht gewöhnlich aus Eisen, Gyps und andern erdigen Beimengungen, mit etwas Schwefel gemengt, und kommt im Handel unter dem Namen grauer Schwefel oder Roßschwefel (Sulphur griseum seu caballinum) vor.

Die Schwefelblumen werden auch in England und Holland fabrikmäßig aus dem Roh- oder Stangenschwefel bereitet, durch Destilliren in eigens dazu eingerichteten Gefäßen. In Holland bringt man den Schwefel in Gefäße von gebranntem Thon, deren zwei neben einander in einem Ofen stehen und von einem Feuer geheizt werden; auf diese sind andere Gefäße gekittet, die sich außerhalb des Ofens befinden und in denen sich die Schwefelblumen ansetzen.

Der Schwefel ist ein fester, harter, leicht zerreiblicher, eine eigenthümlich hellgelbe Farbe besitzender, die Electricität isolirender Körper, der im natürlichen Zustande meist krystallisirt vorkommt. Nach Mitscherlich zeigt der krystallisirte Schwefel 2 verschiedene Grundformen; der natürliche und der aus einer Auflösung im Schwefelalkohol krystallisirte erscheint in rhombischen Octaedern, der durch Schmelzung krystallisirte bildet dagegen rhombische

Digitized by Google

Prismen (Säulen). Der krystallisirte Schwefel ist durchscheinend und selbst durchsichtig; der Stangenschwefel aber ist, so wie jeder schnell erstarrte Körper, undurchsichtig. Das specifische Gewicht des reinen Schwefels ist 1,98; das des unreinen kann bis zu 2,33 gehen. Er zeigt nur Geruch beim Reiben und entwickelt blos einen schwachen Geschmack bei längerem Halten auf der Zunge. Durch Reiben und Erwärmen wird er electrisch, bekommt dabei Risse und knistert, zerfällt auch wohl in Stücke, wenn man ihn in die warme Hand nimmt. Der Schwefel, auf warme Ziegelsteine gestrichen, verdunstet, und seine Dünste leuchten im Dunkeln mit blauem Lichte, ohne zu verbrennen, da er sich an kalten Körpern unverändert wieder ansetzt. Er schmilzt bei der Wärme des siedenden Wassers; bei 83° R. wird er völlig flüssig und durchscheinend, behält auch in größerer Hitze bis zu 112° den flüssigen Zustand bei, nimmt aber beim Abkühlen seinen vorigen Zustand wieder an. Erhitzt man ihn stärker, bis zu 128°, so wird er allmählig braun, dick und zähe, verliert bei einer Hitze von 186 bis 200° seinen flüssigen Zustand ganz, so daß man das Gefäß umwenden kann, ohne daß er herausfließt, zugleich wird seine Farbe so tief braunroth, daß er fast schwarz erscheint. Beim Erkalten verschwindet jedoch die dunkle Farbe wieder, die Masse geht allmählich in den flüssigen Zustand zurück, erstarrt sodann zwischen 82—78° R., wobei das Thermometer um mehrere Grade steigt, zieht sich stark zusammen, und nachdem sie größtentheils starr ist, sinkt erst die Temperatur bis zu 80°, worauf dann ihre völlige Erstarrung erfolgt. Schmilzt man den Schwefel einige Zeit, oder setzt man ihn schnell einer sehr erhöhten Temperatur aus und gießt man ihn dann in Wasser, so erhält man eine bräunliche, weiche, zähe und elastische Masse, die erst nach einiger Zeit wieder gelb und hart wird und ein spec. Gew. von 2,325 (nach Thomson) zeigen soll, sonst aber von dem festen Schwefel chemisch nicht verschieden ist. Man kann sich derselben zu Münzabdrücken bedienen. Osann (Poggend. Ann. XXXI. S. 33) hat untersucht, ob der Schwefel in dem Zustand von Zähigkeit und dunkler Färbung, den er bei starker Erhitzung annimmt, mehr oder weniger ausgedehnt sey, als in dem dünnflüssigen Zustand kurz vor seiner Erstarrung. Er bemerkte, daß sich der Schwefel mit der Temperatur beständig ausdehnt und an specifischem Gewicht abnimmt, so daß das Verhältniß seines specifischen Gewichts in diesen beiden Zuständen von Fluidität, wie 11 : 10 ist. Bei 114° bildet er im verschlossenen Raum einen pomeranzenfarbenen Dampf, welcher sich in kalter Luft zu Schwefelblumen verdichtet; erhitzt man ihn aber bis zu 262°, so geräth er ins Kochen, wobei sich jene Dämpfe noch reichlicher erzeugen. Das specifische Gewicht des Schwefeldampfs (Schwefelgas) beträgt nach Mitscherlich 6,654. Bringt man in dieses Schwefelgas gewisse Metalle, als z. B. Eisen, Kupfer, Silber, so verbinden sie sich unter Feuererscheinung mit demselben zu Schwefelmetallen. In Berührung mit warmer Luft entzündet sich der Schwefeldampf, mit blauer Flamme brennend. Der Schwefel entzündet sich in Berührung mit der Luft selbst noch unter seinem Siedpunkt (bei 120°) und verbrennt ganz ohne Rückstand

Digitized by Google

zu schwefelsaurem Gas, welches als weißer, stechender, zum Husten reizender, erstickender Nebel erscheint. Der Schwefel ist unlöslich im Wasser (säuert aber dasselbe durch seine Oxygenation bei längerer Berührung mit lufthaltigem Wasser), wird auch vom Alkohol und Äther nur in sehr geringer Menge aufgelöst, ist aber in Ölen in bedeutender Menge auflöslich. In Ätzkali- und Ätznatrumlösungen ist der Schwefel als Schwefelkalium oder Schwefelnatrium auflöslich. — Die Schwefelblumen sind ein sehr feines Pulver von zitronengelber Farbe und erscheinen unter dem Mikroscop als ein Haufwerk kleiner, mannigfach an einander gereihter Kugeln, deren Durchmesser zwischen $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{200}$ variirt. Da sie immer etwas Schwefelsäure beigemengt erhalten, die sich während der Sublimation des Schwefels mit dem Sauerstoff der in den Gefäßen enthaltenen Luft zuerst als schweflige Säure erzeugt, die sich dann durch allmähliche Aufnahme von mehr Sauerstoff in Schwefelsäure verwandelt, weshalb die Schwefelblumen auch sauer reagiren und nicht selten an der Luft feucht werden und zusammenbacken, so müssen sie zum Arzneigebrauch durch wiederholtes Aussüßen mit heißem Wasser von der Säure befreit, getrocknet, durch ein Sieb geschlagen und in einem gut verstopften Gefäße aufbewahrt werden. Sie führen dann den Namen gereinigter Schwefel (Sulphur depuratum). Der Schwefel, vorzüglich der aus arsenikhaltigen Erzen dargestellte, ist nicht selten mit Arsenik verunreinigt. Ist der Arsenik in einiger Menge gegenwärtig, so zeichnet sich der damit verunreinigte Schwefel durch eine mehr oder weniger pomeranzengelbe Farbe aus, die näher oder entfernter an die Farbe des Operments gränzt. Selten ist der Schwefel aber so reich daran, daß er sich durch die Farbe verrathen sollte. Man kann aber den Arsenikgehalt leicht entdecken, wenn man nach Westrumb (s. d. Handb. d. Apothekerk. 2 B. S. 267) 500 Gran Schwefel mit 600 Gr. Salpetersäure und 400 Gr. Salzsäure nebst 900 Gr. Wasser kocht, und den Rückstand sorgfältig mit Wasser aussüßt. Die Auflösung wird bis auf 120 Gr. abgedampft, dann mit 800 Gr. Wasser und 400 Gr. Alkohol verdünnt, und eine kleine glänzende Zinkstange hineingestellt. Enthält der Schwefel Arsenik, so überzieht sich der Zink mit kleinen dünnen schwärzlichen Metallschuppen, welche, auf glühende Kohlen gelegt, sich mit dem knoblauchartigen Geruch des Arseniks verflüchtigen. Verpufft man ein Gemenge von 1 Th. Schwefel und 4 Th. Salpeter in kleinen Parthien in einem glühenden Schmelztiegel, löst die erhaltene Masse in destillirtem Wasser auf und setzt der Auflösung Silbersolution zu, so wird, wenn der Schwefel arsenikhaltig ist, braunes arsenikſaures Silberoxyd zu Boden fallen. Geiger und Reimann (Geig. Mag. Aug. 1827 S. 131) haben zur Entdeckung des Arseniks im Schwefel die Digestion desselben mit Ätzammoniak empfohlen, welches Schwefelarsenik auflöst und denselben auf zugesetzte Salzsäure mit gelber Farbe fallen läßt. Aus der überstehenden Flüssigkeit, die noch einen Antheil Arsenik aufgelöst enthält, fällt hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas noch Schwefelarsenik aus. Der Schwefel enthält auch zuweilen Selen, wo er eine schmutzige, orangegelbe

Digitized by Google

Farbe beſitzt; wird ein ſolcher Schwefel mit Königswaſſer digerirt, das Filtrat mit Kali neutraliſirt und mit ſchwefligſaurem Ammoniak verſetzt, ſo fällt das Selen in Geſtalt rother Flocken heraus. Nach Vauquelin iſt faſt jeder natürliche Schwefel mit Erdharz verunreinigt, welches bei der Deſtillation deſſelben mit übergeht und beim Erwärmen des Schwefels den unangenehmen Geruch verbreitet.

Die Schwefelblumen werden in der Medizin ſehr häufig angewendet, ſowohl innerlich, als äußerlich. Vorzüglich eignet ſich zum innern Gebrauch der ſehr fein zertheilte Schwefel, wie ſolcher aus dem dritten oder ſiebenten Schwefelkalium (ſ. S. 17 u. 19) durch Säuren niedergeſchlagen wird. Dieſer gefällte Schwefel (Sulphur praecipitatum) führt den Namen Schwefelmilch (Lac Sulphuris) und kann nach verſchiedenen Methoden erhalten werden: 1) Man bringe eine beliebige Quantität Ätzlauge (ſ. S. 4) in einem eiſernen Keſſel zum Sieden und ſetze nun ſo viel gereinigte Schwefelblumen unter beſtändigem Umrühren hinzu, bis die Ätzlauge völlig damit geſättigt iſt und keinen Schwefel mehr aufzulöſen vermag. Der Auflöſung ſetze man das dreifache Gewicht heißes Waſſer zu und ſtelle dieſelbe 24 Stunden lang in einem bedeckten Topf bei Seite. Nach dieſer Zeit wird die völlig klare Lauge behutſam abgegoſſen, der trübe Reſt durch Löſchpapier filtrirt und hierauf in einen ſteinernen oder irdenen Topf gebracht, der nur etwa bis ⅔ oder ¾ damit angefüllt ſeyn darf. Man bringt den Topf an einen dem Luftzug ausgeſetzten Ort und gießt in kleinen Antheilen ſo viel verdünnte Schwefelſäure zu, als noch ein Niederſchlag entſteht, wobei ſich der Arbeiter ſo zu ſtellen hat, daß das ſich entwickelnde Schwefelwaſſerſtoffgas durch den Luftzug von demſelben hinweggetrieben wird. Um nicht zu viel Säure zuzuſetzen, kann man von Zeit zu Zeit eine kleine Probe herausnehmen und ſie nach dem Filtriren mit ein wenig Schwefelſäure verſetzen; zeigt ſich dabei kein Niederſchlag mehr, ſo iſt die Arbeit beendigt; ein geringer Überſchuß von Säure iſt hierbei ohne Nachtheil. Man gießt hierauf die überſtehende Flüſſigkeit von dem Bodenſatze ab, bringt dieſen in einen Spitzbeutel und ſüßt ihn ſo lange mit lauwarmem, nicht kochendem Waſſer aus, bis dieſes ohne ſalzigen Geſchmack abläuft, worauf man ihn auf mit Papier belegte Siebe vertheilt und bei gelinder Wärme oder, um ihn recht locker zu erhalten, am beſten im Luftzuge trocknen läßt. Man kann dieſes Verfahren auch dahin abändern, daß man in einem geräumigen Keſſel 2½ Theile kohlenſaures Kali und 3 Theile Ätzkalk mit 20 Theilen Waſſer kocht, dann dem kochenden Gemenge die Schwefelblumen allmählig zuſetzt, bis ſich an der gelblichen Flüſſigkeit zeigt, daß der letzte Antheil Schwefel ungelöſt geblieben iſt, worauf man das Ganze noch etwas einkochen läßt, dann colirt und, wie angegeben worden, weiter verfährt, zum Fällen aber ſtatt der Schwefelſäure verdünnte Salzſäure anwendet, um alle Einmiſchung von Gyps zu verhüten. 2) Auf trocknem Wege wird die Schwefelmilch am einfachſten mit der reichlichſten Ausbeute aus dem ſiebenten Schwefelkalium erhalten, deſſen Bereitung S. 20 angegeben worden iſt. Dieſe Schwefelleber

Digitized by Google

löst man in 6 Theilen heißem Wasser auf, läßt die Auflösung zum Absetzen 24 Stunden lang ruhig in einem bedeckten Topf stehen, gießt sie dann klar von dem etwa entstandenen Bodensatze ab und präcipitirt sie mit verdünnter Schwefelsäure. 3) Das aus dem schwefelsauren Kali durch Glühen mit Kohle dargestellte erste Schwefelkalium läßt sich ebenfalls zur Bereitung der Schwefelmilch verwenden, wenn man es vorher durch Zusatz von mehr Schwefel in das siebente Schwefelkalium umgewandelt hat. Man löst das nach Angabe S. 21 erhaltene erste Schwefelkalium, nachdem man es zerstoßen hat, in dem 3fachen seines Gewichts kochenden Wassers auf, setzt der kochenden Auflösung noch 8 Theile Schwefel zu und behandelt die gesättigte Auflösung wie vorhin. Schweikert (Brandes Archiv XIV S. 39) befolgt zur Darstellung der Schwefelmilch folgende Vorschrift: 96,2 Theile schwefelsaures Kali werden mit 24 Th. Kohle geglüht, bis die Masse ruhig fließt, diese alsdann zu einem gröblichen Pulver gebracht, mit 72 Th. Schwefel gemengt, und nochmals beim gelinden Feuer bis zum Schmelzen erhitzt. In Wasser aufgelöst, gehörig verdünnt und filtrirt, geschieht die Präcipitation durch Schwefelsäure, wozu 24,5 Vitriolöl, welches vorher verdünnt worden, erforderlich ist, und man 64 Th. Schwefelmilch erhält.

Als Nebenprodukt wird Schwefelmilch erhalten, wenn man Schwefelbaryum (s. 1 B. S. 448) mit kohlensaurem Natrum fällt, die Flüssigkeit, welche jetzt Schwefelnatrium enthält, von dem entstandenen kohlensauren Baryt abfiltrirt, bis zur Sättigung Schwefel darin kochend auflöst und mit verdünnter Schwefelsäure sättigt. Wenn man ein Gemenge aus 15 Th. Schwerspathpulver, 3½ Th. Kohlenpulver, 9 Th. Chlorcalcium bis zum Aufhören der sich aus der dickflüssigen Masse entwickelnden Kohlenstoffoxydgasflämmchen glüht, die Masse dann mit einem eisernen Löffel herausnimmt und mit kochendem destill. Wasser auszieht, welche Auflösung jetzt Chlorbaryum enthält, so bleibt ein größtentheils aus Schwefelcalcium bestehender Rückstand, den man zur Darstellung der Schwefelmilch benutzen kann. Man kocht nehmlich 1 Theil desselben nach Duflos (Schweigg. Journ. LXV. S. 236) mit 10 Th. Wasser und 8 Th. Schwefel eine Stunde lang in einem eisernen Kessel, filtrirt die Flüssigkeit, und versetzt die so erhaltene dunkelgelbe, noch mit mehr Wasser verdünnte Auflösung von Schwefelcalcium mit stark verdünnter Salzsäure unter beständigem Umrühren, bis die Flüssigkeit nicht mehr gelb, sondern rein milchweiß erscheint und sich Schwefelwasserstoffgas zu entwickeln anfängt, worauf man den ausgeschiedenen Schwefel auf einem Filter sammelt, aussüßt und trocknet.

Die Schwefelmilch wird nach Döbereiner am schönsten erhalten, wenn man in eine klare Auflösung des Schwefelkaliums so viel Chlorwasser gießt, daß das mit dem Schwefel verbundene Kalium in Chlorkalium verwandelt wird. Die ersten Antheile des Chlorwassers scheiden immer eine grüne oder blaue Substanz in Flocken ab, welche man durch Filtriren von der Flüssigkeit absondern muß, worauf letztere durch Chlorwasser ganz weiß gefällt wird.

Digitized by Google

Kommt Schwefelkalium (oder ein anderes Schwefelalkali- oder Schwefelerdenmetall) mit Wasser und einer Sauerstoffsäure in Berührung, so werden auf Kosten des Wassers gleiche Atome Kali und Schwefelwasserstoffsäure gebildet; ersteres verbindet sich mit dem Sauerstoff zu einem Sauerstoffsalze, und letztere entweicht gasförmig, während der übrige Schwefel als Schwefelmilch niederfällt. Bei Einwirkung einer Wasserstoffsäure auf das Schwefelkalium ist der Erfolg dieser, daß beide Stoffe mit einander ihre Bestandtheile vertauschen, so daß ein Haloidsalz und Schwefelwasserstoffgas sich bilden. Wirkt Chlor auf Schwefelkalium, so entsteht Chlorkalium, und der Schwefel wird in Freiheit gesetzt. Das auf nassem Wege bereitete siebente Schwefelkalium enthält auch unterschwefligsaures Kali, statt daß die durch Schmelzen bereiteten Lebern neutrales schwefelsaures Kali enthalten (s. S. 20). Wird nun der auf nassem Wege bereiteten Hepar eine Säure zugesetzt, so wird gleichzeitig mit dem Schwefelkalium auch jenes unterschwefligsaure Kali zersetzt, die unterschweflige Säure wird frei, zerfällt aber in demselben Moment in Schwefel und schweflige Säure, welche letztere gleich darauf wieder von der mitentwickelten Schwefelwasserstoffsäure zu Schwefel reduzirt wird, indem 2 Atome Schwefelwasserstoffs. und 1 At. schweflige Säure sich gegenseitig, bei Gegenwart von Wasser, zersetzen. Der bei der Fällung der Schwefelmilch so lästigen Schwefelwasserstoffgas-Entwicklung kann man nach Duflos dadurch begegnen, daß man die Lauge hinlänglich verdünnt und die ebenfalls sehr verdünnte Säure langsam unter fortwährendem Umrühren nur so lange zusetzt, bis die anfänglich gelb gefärbte Flüssigkeit farblos erscheint und sich Schwefelwasserstoffgas zu entwickeln anfängt, bei welchem Zeitpunkte ein weiterer Zusatz von Säure nur Schwefelwasserstoffgas ohne Fällung von Schwefel entbinden würde. Daß unter den angegebenen Umständen die Entweichung von Schwefelwasserstoffgas verhütet wird, beruht darauf, daß das Schwefelwasserstoffgas, indem es in der verdünnten Auflösung aufgelöst bleibt, zur Zersetzung des Schwefelkaliums (in Maximo) beiträgt, indem es unter Bildung von wasserstoffschwefelsaurem Schwefelkalium 4 At. Schwefel aus 1 At. Schwefelkalium im Maximo fällt. Der unangenehme Geruch des Schwefelwasserstoffgases läßt sich auch dadurch beseitigen, wenn man von Zeit zu Zeit in die Nähe des Gefäßes, worin die Fällung vorgenommen wird, ein brennendes Licht bringt; das Gas entzündet sich dann und mit ihm verschwindet auch sogleich der Geruch. Die Entzündung des Gases ist ohne alle Gefahr, wenn nur nicht sehr leicht feuerfangende Sachen in der Nähe sind. — Die über dem niedergeschlagenen Schwefel stehende Lauge enthält schwefelsaures Kali, zum Theil neugebildetes, zum Theil, je nach der Bereitungsweise, auch schon früher vorhandenes, und Schwefelwasserstoffgas; von diesen Stoffen, die sich der Schwefelmilch beigesellen, muß letztere durch fleißiges Auswaschen befreit werden.

Die Schwefelmilch ist ein zartes Pulver von einer graulichweißen oder graulichgelben (nach Schweinsberg gelblichweißen) Farbe; sie ist geruch- und geschmacklos. Wird sie geschmolzen, so entweicht etwas Schwe-

Digitized by Google

selwasserstoffgas; nach dem Erkalten nimmt sie eine gelbe Farbe an und wird wieder zu gewöhnlichem Schwefel. Auf einer Porzellantasse erhitzt, muß sie sich völlig verflüchtigen; bleibt dabei ein Rückstand, so kann dieser Thonerde seyn, wenn statt der Schwefelsäure Alaunauflösung zum Niederschlagen angewendet worden seyn sollte; Gyps, wenn Kalkschwefelleberlösung mit Schwefelsäure präcipitirt wurde. War die Schwefelmilch nicht gehörig ausgelaugt, so wird das rückständige schwefelsaure Kali sich in Wasser auflöslich zeigen. Bleibt beim Verflüchtigen der Schwefelmilch ein kohliger Rückstand, so rührt dieser von einem beigemengten organischen Stoffe, z. B. Amylon her; letzteres löst sich beim Übergießen der Schwefelmilch mit Wasser auf, und die Auflösung wird durch Jodtinktur blau gefärbt. Ein geringer Rückstand macht das Präparat nicht verwerflich. Metallische Beimengungen lassen sich finden, wenn man den Rückstand mit Salpetersäure behandelt und die filtrirte mit Wasser verdünnte Auflösung mit den geeigneten Reagentien prüft. Bei der aus schwefelsaurem Kali erhaltenen Schwefelmilch ist auch stets etwas Kohle vorhanden. Nach Schweinsberg (Geig. Mag. XXXII. S. 50) ist eine nicht rein gelblichweiße Schwefelmilch immer eines Metallgehalts verdächtig; selten möchte Kohlengehalt oder verschiedener Aggregatzustand davon die Ursache seyn. Besitzt die Schwefelmilch einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoffgas, der auf Zusatz von Salzsäure oder durch Reiben mit Weinstein noch zunimmt, so enthält die Schwefelmilch ein Schwefelmetall. Um Metallbeimengungen möglichst zu verhüten, bediene man sich bei der Bereitung der Schwefelmilch bloß eiserner, steinerner oder hölzerner Gefäße, setze auch die Säure nicht bis zur vollkommenen Zersetzung zu, sondern lasse noch einen Theil Schwefelkalium unzersetzt zurück, wodurch, wie Schweinsberg behauptet, alle Schwefelmetalle gelöst bleiben. Ist die niederfallende Schwefelmilch getrübt, so kann die Färbung durch Zusatz von etwas Schwefelleberlösung, so lange der Niederschlag noch nicht einige Zeit gestanden hat, entfernt werden. Auch sollen sich manche Schwefelmetalle, die in Schwefelkalium unlöslich sind, unter gewissen Umständen doch darin auflösen, wenn sie, eben niedergeschlagen, noch feucht der Schwefelkaliumlösung zugesetzt werden. Schindler (pharm. Centr.-Bl. 1835 S. 55) hält eine Schwefelmilch, die keine gelblichweiße Farbe besitzt, für mit andern Stoffen verunreinigt. Er fand einigemal in der Schwefelmilch Arsen, der durch unreine, zum Fällen verwendete Schwefelsäure hineingebracht worden war. Auch soll nicht selten Blei und Eisen durch die Säure in die Schwefelmilch kommen. Zink, Kupfer, Zinn und Eisen werden aber auch durch Schwefellösung in die Schwefelmilch gebracht; denn die höchste Schwefelungsstufe des Kaliums löst nicht nur Arsen, Zinn und Antimon, sondern, wenn auch nur in geringer Menge, Zink, Kupfer und Eisen auf. Besonders ist es Eisen, was sich bei der sorgfältigsten Bereitung noch in die Lösung einschleicht. Es ertheilt der Schwefelmilch eine grünliche oder graugelbe Farbe; es beträgt aber doch immer nur wenig. Mit Leichtigkeit kann dieses, wenn die erste Flüssigkeit

Digitized by Google

abgegossen, durch Zusatz einiger Tropfen Säure und Auswaschen entfernt werden. Eine Schwefelmilch, die Schwefeleisen enthält, gibt beim Mengen mit Weinstein viel Schwefelwasserstoffgas.

Die Schwefelmilch wird blos für einen höchst fein zertheilten Schwefel gehalten, der in diesem Zustande das Licht anders breche und weiß erscheine. Nach Berzelius ist die Schwefelmilch, wie auch schon Berthollet annahm, eine Verbindung von Schwefel mit einem geringen Antheile Wasserstoff, daher denn auch, wie schon erwähnt, beim Schmelzen etwas Schwefelwasserstoffgas entweicht. Westrumb (d. Handb. d. Apothekerk. 2 B. S. 282) fand in der Schwefelmilch ein Stinkharz, welches daraus mit absolutem Alkohol ausgezogen werden kann. Letzterer nimmt beim Digeriren mit Schwefelmilch eine mehr oder weniger gelbe Farbe an und löst Schwefel, Schwefelwasserstoff und Schwefelharz daraus auf. Westrumb erhielt das Schwefelharz, wenn der Fällungsproceß der Schwefelmilch beinahe beendigt war, wo der Niederschlag eine graue oder Orange-Farbe erhielt. Das Schwefelharz zeichnet sich durch einen unerträglich knoblauchartigen Geruch aus und macht auch einen Bestandtheil mehrerer Schwefelwasser aus (s. 1. B. S. 132).

Stieren (B. Rep. 5 B. S. 223) bemerkte, daß Schwefelmilch, die im Sommer auf einem luftigen Boden auf mit Papier belegten Spahn-Horden getrocknet worden war, nicht selten nach dem Trocknen sauer reagirte, und zwar so stark, daß sie beim Anlecken die Zähne sehr stumpf machte und wiederholt mit großen Mengen Wassers behandelt werden mußte, um die Säuren zu entfernen. Ja, es war einigemal selbst die Gegenwart der Schwefelsäure so groß, daß die leinenen Spitzbeutel, auf welche man die Schwefelmilch gab, mürbe wurden und sogar nach kurzer Zeit zerrissen. Das Ansäuern der Schwefelmilch ging stets vor sich, wenn dieselbe noch etwas feucht war, niemals aber nach dem vollkommenen Austrocknen. Diese Säurebildung geschieht durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft oder des Wassers und wird durch die Einwirkung angehäufter Luftelectricität begründet, indem vorzüglich nur nach Gewittern die erwähnte Säurebildung beobachtet wurde. Überhaupt ist die Affinität des Sauerstoffs zum Schwefel größer, als man im Allgemeinen annimmt; denn bringt man in ein Glas, in welchem sich Sauerstoff befindet, mit Wasser zu sehr dünnem Brei angerührten präcipitirten Schwefel und läßt das Gemenge unter bisweiligem Umschütteln längere Zeit, vielleicht 4 bis 6 Monate stehen, so reagirt die abfiltrirte Flüssigkeit merklich sauer und enthält Schwefelsäure. Auch mit gut ausgewaschenem, von aller anhängenden Säure befreitem gelben Schwefel (Flores sulphuris loti) werden ähnliche Resultate erhalten.

Der Schwefel geht mit den meisten einfachen Stoffen in bestimmten Proportionen Verbindungen ein. Man kennt 4 Oxydationsstufen des Schwefels, die sich sämmtlich wie Säuren verhalten (s. 1 B. S. 201). Mit dem Wasserstoff verbindet sich der Schwefel nicht unmittelbar; durch Mitwirkung anderer Verwandtschaftskräfte erhält man aber 2 Verbindungen, den Wasser-

Digitized by Google

ſtoffſchwefel und die gasförmige Schwefelwaſſerſtoffſäure (ſ. 1 B. S. 124). Die Verbindungen des Schwefels verhalten ſich übrigens theils wie Säuren, theils wie Salzbaſen. Erſtere nennt Berzelius Sulfide, letztere Schwefelbaſen, Sulfuride, Sulfureta.

Schwefel und Kohlenſtoff verbinden ſich mit einander zu einem merkwürdigen Körper, den Lampadius zuerſt entdeckte, als er Schwefelkies mit Kohle deſtillirte. Später erhielten auch Clement und Desormes dieſe Verbindung, als ſie Schwefel in Dampfgeſtalt über in einer Röhre glühende Kohlen ſtreichen ließen. In der Natur kommt er ſchon gebildet, aber mit Queckſilber verbunden, in dem Queckſilberlebererz vor, wo er durch brennende Steinkohlenlager entſtanden iſt. — Der Zubereitungsarten dieſes Körpers, der den Namen Schwefelalkohol, Schwefelkohlenſtoff erhalten hat, gibt es mehrere: 1) Man vermenge 12—16 Theile feingepulverten Schwefelkies oder 3 Theile Schwefelantimon mit 1 Theil fein gepulverter Kohle, gebe das Gemenge in eine porzellanene oder ſteinzeugene Retorte, ſetze dieſe in einen gutziehenden Windofen und kitte an ihren Hals einen tubulirten Ballon, welcher mit einer zweiſchenkligen Gasleitungsröhre verſehen iſt. Sind die Fugen verkittet und iſt der Kitt trocken geworden, ſo führe man den äußern längern Schenkel der Gasleitungsröhre bis auf den Boden einer mit kaltem Waſſer (nicht ganz voll) gefüllten hohen Flaſche und erhitze die Retorte anfangs ſchwach, nachher aber allmählig ſtärker und zuletzt bis zum lebhaften Glühen. Bei dieſer Temperatur läßt der Schwefelkies (Doppelt-Schwefeleiſen) einen Theil Schwefel fahren, der ſich größtentheils mit der zugeſetzten Kohle zu Schwefelkohlenſtoff verbindet, zum Theil aber auch als Schwefeldampf entweicht. Letzterer condenſirt ſich in dem Ballon, während der Schwefelalkohol größtentheils in die mit Waſſer gefüllte Flaſche übergeht, ſich hier zu einer öligen Flüſſigkeit verdichtet und auf dem Boden der Flaſche anſammelt. Bei Anwendung des Schwefelantimons entweicht der Schwefel erſt in der Weißglühhitze, ſättigt ſich aber bei ſeinem Auftreten gleich mit der ganzen Menge Kohlenſtoff, die er aufnehmen kann, und geht als reiner Schwefelkohlenſtoff theils in den Ballon, theils in die Vorlageflaſche über. Das Feuer iſt bei dieſer Arbeit ſo lange zu unterhalten, bis aus der Retorte nichts mehr in den Ballon und die vorgelegte Flaſche übergeht, worauf man die vorgelegte Flaſche abnimmt und den Apparat erkalten läßt. Nach Lampadius eignet ſich vorzüglich diejenige Art des Leberkieſes, die ſich häufig und rein abgeſondert in der Braunkohlenformation findet, zur Darſtellung des Schwefelalkohols. Dieſer Leberkies weicht ganz von demjenigen ab, welcher ſich auf den Gängen der Urgebirge findet. Er beſteht aus Schwefel, Eiſen und Kohlenſtoff. Der letztere Gehalt iſt nicht eingemengt, ſondern Miſchungstheil. Bei dem Glühen in einer irdenen Retorte gibt das Pfund im Durchſchnitt 1 Unze 2 Drachmen Schwefelalkohol, und man hat nicht nöthig dieſen Kies vorher mit Kohle zu verſetzen. Es entweicht aber dabei viel Gas, welches man aus dem Arbeitsort leiten muß.

Digitized by Google

2) Nach Clement und Desormes wird der Schwefelkohlenstoff erhalten, wenn man eine beschlagene Glas-, Porzellan-, am besten aber eine gußeiserne Röhre etwas geneigt in einen Reverberirofen legt und sie mit kleinen Stückchen frisch und gut ausgeglühter Holzkohle, welche man ungefähr in der Mitte derselben etwas feststampft, anfüllt. An das niedrige Ende der Röhre kittet man einen mit einer Gasleitungsröhre versehenen tubulirten Kolben, oder eine etwas weite, rechtwinklig gebogene Glasröhre und leitet den nach unten gekrümmten Theil der Röhre auf den Boden einer hohen, zur Hälfte mit eiskaltem Wasser gefüllten Flasche, deren Öffnung mit einem durchbohrten Kork verschlossen ist. In diesen Kork wird eine zweite, an beiden Enden offene Glasröhre eingepaßt, um durch dieselbe das Schwefelwasserstoffgas, welches sich zugleich mit dem Schwefelalkohol bildet, fortzuleiten. Nun wird der mit Kohlen gefüllte Theil der Röhre nach und nach bis zur stärksten Rothglühhitze erhitzt; sobald diese vollkommen eingetreten ist, bringt man durch das obere mit einem Korkstöpsel während des Glühens verschlossne Ende der Röhre ein Stückchen Schwefel hinein und verschließt sie darauf sogleich mit dem Kork wieder. Der Schwefel, in Fluß kommend, fließt in den stärker erhitzten Theil des Rohrs, kocht und verwandelt sich in Schwefelgas, welches, durch die glühenden Kohlen streichend, sich damit zu Schwefelkohlenstoff verbindet, der dampfförmig durch den Kolben oder die Glasröhre in die vorgelegte Flasche (die, so wie die Glasröhre, während der Arbeit sorgfältig mit kaltem Wasser oder Eis abzukühlen ist) übergeht, sich darin verdichtet und im Wasser untersinkt. Nach einigen Sekunden öffnet man das Rohr wieder und bringt ein neues Schwefelstückchen hinein, worauf die Entwicklung des Schwefelkohlenstoffs von neuem beginnt. Auf diese Weise wird fortgefahren, bis eine angemessene Quantität dieses Produkts gebildet ist. Bei dieser Bereitung des Schwefelalkohols ist darauf zu sehen, daß man das Eintragen der Schwefelstückchen nicht zu schnell auf einander folgen läßt, sonst könnte der Schwefel unverbunden durchgehen, sich in der Leitungsröhre verdichten und dieselbe verstopfen, worauf die Dämpfe den Apparat zerreißen würden. Ein kleiner Theil des Schwefels wird jedoch stets mit übergehen und sich in dem Kolben oder der Röhre ansetzen. Man kann dieses vermeiden, wenn man den Schwefel in einer an das obere Ende der Röhre angefügten Retorte zum Kochen bringt, wodurch eine gleichförmige Strömung der Schwefeldämpfe erzielt wird. — Brunner beschreibt ein leichtes Verfahren den Schwefelkohlenstoff zu bereiten (Poggend. Ann. XVII. 484). Sein Apparat besteht aus zwei umgekehrt auf einander gesetzten und luttirten Graphittiegeln; durch ein Loch im Boden des obern geht eine Porcellanröhre bis auf den Boden des untern; ersterer hat außerdem noch oben in der Seite ein Loch, in welchem eine zweite, gekrümmte Röhre befestigt ist. Die so auf einander gesetzten Tiegel werden mit Kohle gefüllt, zum Glühen gebracht, und während dessen durch die gerade Röhre Schwefelstücke eingebracht, die jedesmal verschlossen wird. Das durch die seitwärts eingesetzte Röhre abdestillirende

Digitized by Google

Produkt wird in einer abgekühlten, aber trocknen, tubulirten Vorlage aufgesammelt. Pleischl, dem dieses Verfahren nicht gelingen wollte, änderte daſſelbe in der Art ab (ſ. Baumgartners Zeitſchr. III. 97), daß er eine tubulirte Retorte von Steingut nahm, ſo wie ſie käuflich zu haben ſind; in den Tubulus derſelben ſetzte er eine 1½ Fuß lange Porcellanröhre ein, ſo daß ſie bis zu 1¼ Fuß vom Boden der Retorte ging, und kittete ſie mit einem Lutum von Thon und Sand luftdicht ein. Die Retorte wurde durch den Hals mit daſelnußgroßen Stückchen von Kohle gefüllt und in einen paſſenden Ofen eingeſetzt. An den Hals der Retorte wurde eine tubulirte Vorlage angelegt; was ſich in derſelben nicht condenſirte, wurde in eine zweite, künſtlich abgekühlte geleitet. In beiden war Waſſer befindlich. Die Retorte wurde geneigt in den Ofen gelegt, ſo daß die die Verlängerung des Tubulus bildende Röhre außerhalb des Stromes der heißen Luft kam. Ihre obere Mündung wurde mit einem guten Kork verſchloſſen. Als die Retorte völlig glühte, wurde von Zeit zu Zeit, und nicht zu viel auf einmal, Schwefel hineingegeben, der, indem er auf die am Boden liegende Kohle fällt, ſich in Gas verwandelt, als ſolches durch die glühende Kohlenmaſſe hindurchgeht und ſich nun größtentheils mit Kohlenſtoff verbindet. Iſt die Retorte nicht zu klein, ſo erhält man nach wenigen Stunden gegen zwei Pfund Schwefelkohlenſtoff, der nach der Rectification gegen 18 bis 20 Unzen gibt. — Mulder empfiehlt noch folgende Darſtellung des Schwefelalkohols (Journ. d. Pharm. Janv. 1837 S. 22): Man verſieht eine eiſerne Queckſilberflaſche neben dem Hals mit einer 2ten Öffnung; in die eine ſchraubt man eine zweimal im rechten Winkel gebogene, in die andere eine gerade kupferne Röhre, beide 0,01 m. weit. Man füllt die Flaſche mit friſch geglühten Kohlenſtückchen, ſchraubt die Röhren ein und ſetzt die Flaſche in einen Ofen. Die gekrümmte Röhre läßt man in eine halb mit Waſſer gefüllte und ſtark erkältete Woulfe'ſche Flaſche münden; durch die gerade Röhre aber läßt man, wenn die Flaſche hinlänglich heiß iſt, Schwefelſtückchen einfallen, worauf man ſie zugleich verſtopft. So fährt man fort und erhält, wenn man nur wenig Schwefel auf einmal in die Flaſche bringt, reichliche Ausbeute an Schwefelkohlenſtoff.

Der durch Deſtillation des Schwefelantimons mit Kohle gewonnene Schwefelkohlenſtoff iſt ganz rein und bedarf keiner Rectification; aber das nach andern Methoden dargeſtellte Produkt, welches gewöhnlich trübe und gelblich erſcheint und Schwefel aufgelöſt enthält, muß einer Reinigung unterworfen werden. Man trennt den Schwefelalkohol zuvörderſt von dem Waſſer auf die Art, daß man ihn mit dieſem zugleich in einen langhalſigen Trichter ſchüttet und ſolchen mit dem Finger zuhält, ſo lange, bis er ſich nach unten geſenkt und geklärt hat, worauf man den Finger von der Mündung des Trichterhalſes wegzieht und den Schwefelkohlenſtoff durch einen andern Trichter in eine kleine tubulirte Retorte, die einige Stückchen Chlorcalcium enthält, laufen läßt. Man verſchließt dann den Tubulus der Retorte, fügt an den Hals der letztern eine kleine Vorlage, umgibt dieſe mit Eis

Digitized by Google

und destillirt den Schwefelalkohol bei gelinder Wärme über. Das Destillat, welches farblos und klar erscheinen muß, ist reiner Schwefelkohlenstoff (Schwefelalkohol), welcher in luftdicht verschlossenen Gläsern an einem möglichst kalten oder kühlen Ort aufzubewahren ist. Erscheint er nach der Rectification noch trübe, so rührt dieß von einer geringen Menge Wasser her, welches sich bald durch Ruhe abscheidet. Nach einiger Zeit nimmt er jedoch, wenn das Gefäß, in welchem er aufbewahrt wird, nicht ganz damit angefüllt ist, eine gelbe Farbe an. — Wenn Schwefeleisen, Schwefelantimon mit Kohle oder einem kohlenhaltigen Körper bis zum Weißglühen erhitzt werden, so zersetzen sich die Schwefelmetalle theilweise, der Schwefel verbindet sich in dem Augenblicke seines Freiwerdens mit der Kohle zu Schwefelkohlenstoff. Treffen Schwefeldämpfe mit rothglühender Kohle zusammen, so vereinigen sie sich unmittelbar mit einander; nur wird, da die Holzkohle wasserstoffhaltig ist, auch Schwefelwasserstoffgas gebildet, welches entweicht. Wird Schwefelkalium mit Kohle destillirt, so soll sich nebst dem flüssigen Schwefelkohlenstoff noch eine gasförmige Verbindung des Schwefels mit Kohle bilden.

Der Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, wasserhelle, ölähnliche und höchst dünnflüssige Flüssigkeit. Durch eine enge Öffnung, durch welche 1000 Gran Wasser in einer gegebenen Zeit fließen, laufen unter gleichen Umständen 1400 Gran Schwefelkohlenstoff durch. Sein Geruch ist eigenthümlich stark durchdringend, dem Schwefelwasserstoff etwas ähnlich; sein Geschmack scharf stinkend, anfänglich stark kühlend, hintennach etwas brennend. Seine Flüchtigkeit ist sehr groß, obgleich sein specif. Gewicht 1,275 bei 10° R. beträgt. Auf die Hand getropft, erregt er das Gefühl einer starken Kälte; umwickelt man eine Thermometerkugel mit feinem baumwollenen Zeuge, taucht sie in Schwefelalkohol und schwenkt sie in der Luft, so kann durch Wiederholung dieses Verfahrens bei + 10 das Thermometer gegen —20° und bei —10° und trockner Luft das Quecksilber zum Gefrieren gebracht werden. Auf etwas feuchter Leinwand oder Baumwolle entsteht sogleich durch Eintauchen in Schwefelalkohol und Verdunsten desselben Reif. Unter der Glocke einer guten Luftpumpe kann man durch schnelle Verdampfung das Quecksilber zu jeder Zeit zum Gefrieren bringen und die Kälte bis — 50 steigern. Im Sommer kann man durch gewöhnliche Sonnenwärme den Schwefelalkohol bei guter Abkühlung der Vorlage gelinde überdestilliren. Bringt man bei + 10 in eine trockene Flasche etwas Schwefelalkohol und schüttelt die Flasche etwa einmal, so drängt der sich bildende Kohlenschwefeldampf Luft aus, und die Mischung explodirt durch den elektrischen Funken oder bei Annäherung eines Lichtes. Setzt man das Schütteln länger fort, so wird alle Luft durch den gebildeten Dampf ausgetrieben, und dieser brennt, ohne zu explodiren, ruhig an der Öffnung der Flasche bei angenähertem Lichte. Ein einziger Tropfen Schwefelalkohol in ein etwa 6 Cub.-Zoll haltendes electrisches Pistol gebracht, erzeugt selbst bei ganz niedriger Temperatur eine Knallluft, die sich durch den kleinsten electr. Funken mit überaus starkem Knall

Digitized by Google

entzünden läßt. Das specifische Gewicht des Schwefelkohlenstoffdampfes ist 2,645. Der Siedgrad des reinen Schwefelalkohols ist bei + 32° R. Ist er bei der Destillation 1 Zoll hoch mit Wasser bedeckt, so siedet er erst bei +35 R. Bei dieser Destillation ist deutlich wahrzunehmen, wie bei der Verdichtung der Tropfen die Expansivkraft der Schwerkraft entgegen zu wirken strebt. Die Tropfen werden lange in dem Rohr auf der Oberfläche des Wassers in der Vorlage gehalten, bis endlich der Tropfen, bedeutend angewachsen, zuletzt niederfällt. Gießt man etwas Schwefelalkohol in eine feuchte leere Blase, so schwillt diese bald auf, indem sie sich mit Schwefelalkoholdampf füllt. Der Schwefelalkohol entzündet sich sehr leicht, ist sehr brennbar, brennt mit blauer, sehr heißer Flamme unter Bildung von kohlensaurer und schwefligsaurer Luft. Er ist das stärkste lichtbrechende Fluidum und steht in dieser Beziehung gleich neben dem Diamant. In Wasser ist er unauflöslich, leicht löslich aber in Alkohol, Äther und Ölen. Er selbst ist das beste Auflösungsmittel des Phosphors, von welchem er an 20 Theile auflöst, ohne daß die Auflösung erhärtet, welche erst bei Hinzufügung des 21sten Theils zu einer dem Gänsefett ähnlichen Masse gesteht. Der rothe, so wie auch der weiße Überzug der Phosphorstengel ist in Schwefelkohlenstoff völlig unlöslich. Die wasserhelle Auflösung verdampft schnell an der Luft, den Phosphor als eine weiße krystallinische Masse zurücklassend. Die Phosphorauflösung im Schwefelalkohol bricht das Licht noch um etwas stärker als letzterer selbst. Bestreicht man Druckpapier mit dieser Auflösung, oder gießt man etwas davon auf Schießpulver oder einen andern brennbaren Körper, so erfolgt, je nachdem die Temperatur höher oder niedriger ist, die Selbstentzündung in freier Luft, in 5 bis 25 Minuten. Gießt man diese Auflösung in 80procentigen Alkohol, so gerinnt der Phosphor nach einigem Schütteln des Gemenges, indem sich der Schwefelalkohol zum Alkohol begibt. Bei Anwendung des absoluten Alkohols behalten 1000 Theile desselben 1,5 Phosphor zurück. Wird die Auflösung des Phosphors in Schwefelalkohol eine Zeit lang dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, so geht sie in ein orangefarbenes, vollkommen undurchsichtiges, äußerst leicht entzündliches Oxyd über. — Der Schwefel wird vom Schwefelalkohol in weit geringerer Menge aufgelöst, als der Phosphor; aus der dunkelgelben Auflösung krystallisirt der Schwefel beim Verdunsten in kleinen Krystallen heraus. Der Schwefelalkohol ist ferner ein Auflösungsmittel für Jod, (mit welchem er sich nicht entzündet, sondern blos zischt, wenn er auf dasselbe gespritzt wird), desgleichen für Chlor, mehrere Harze (wobei, wenn sie Gummi enthalten, dieses ungelöst bleibt) und Kampher. Letzterer löst sich mit ungemeiner Schnelligkeit darin auf; eine Auflösung von 4 Theilen Kampher in 1 Theil Schwefelalkohol ist noch dünnflüssig. Gießt man einen Tropfen von dieser Auflösung aus, so erstarrt er, ehe er den Boden berührt. Diese Kampherlösung läßt sich nicht mit der Lösung des Phosphors im Schwefelalkohol mischen; denn erstere bleibt stets über der letztern gelagert. Der Dampf des Schwefelalkohols wird leicht von dem Wasserstoffgas aufgenommen. — Der

Digitized by Google

Schwefelkohlenstoff besteht aus 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Schwefel. Nach Berzelius gibt es auch eine Verbindung von Schwefel und Kohle, die im festen Zustande erscheint.

Mit einigen Metallen, über die man die Dämpfe des Schwefelalkohols streichen läßt, verbindet er sich zu Schwefelkohlenstoffmetallen. Mit den Schwefelmetallen gibt er eigenthümliche Verbindungen, welche Schwefelkohlensalze heißen. — Der Schwefelkohlenstoff verwandelt sich, wenn er mit einer Auflösung von Kali in Alkohol in Berührung kommt, in eine eigenthümliche Säure, welche sich mit dem Kali verbindet und Xanthogensäure genannt wird. Das xanthogensaure Kali wird durch Neutralisirung einer alkoholischen Kalilösung mit Schwefelkohlenstoff, oder durch allmähliges Hinzuthun einer angemessenen Menge Kalihydrat zu einer alkoholischen Auflösung des Schwefelkohlenstoffs erhalten. Aus diesem Salz wird die Xanthogensäure dargestellt, wenn es in Wasser aufgelöst und eine verdünnte Säure zugesetzt wird. Die Säure fällt als eine ölige, bernsteinfarbige, stechend und unangenehm riechende Flüssigkeit zu Boden, da sie in der überstehenden Lauge, so wie auch im reinen Wasser unlöslich ist. Die freie Säure besteht aus 4 At. Schwefel, 6 At. Kohlenst., 10 At. Wasserst. und 1 At. Sauerstoff + (2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff). Couerbe betrachtet sie aber als eine Zusammensetzung des Ätherins (Weinöls) und seiner Hydrate mit Schwefelkohlenstoff. — Wenn Schwefelkohlenstoff auf Ammoniak in Alkohol gelöst wirkt, so setzt sich ein krystallinisches Salz ab, aus Schwefelammonium und Schwefelkohlenstoff bestehend, welches, mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure übergossen, eine ölige Säure ausscheidet, die bei Zusatz von mehr Wasser zu Boden fällt. Sie ist eine rothbraune Flüssigkeit, riecht eigenthümlich und nach Schwefelwasserstoffgas und ist leicht zersetzbar. Man hat ihr den Namen Rothsäure, Kohlenschwefelwasserstoffsäure ertheilt. Sie ist aus gleichen At. Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff zusammengesetzt. — Zeise hat gezeigt, daß die aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radikale, welche im Alkohol und Äther mit Sauerstoff verbunden sind, mit Schwefel verbunden erhalten werden können. Sättigt man eine Kalilauflösung von 1,28 bis 1,30 sp. Gew. mit Schwefelwasserstoff, vermischt sie mit einem gleichen Maaß einer Auflösung von weinschwefelsaurer Kalkerde von gleichem spec. Gewicht und destillirt das Gemisch im Wasserbade unter starker Abkühlung des Destillats, so wird eine farblose ätherartige Flüssigkeit erhalten, die nach vorheriger Rectifikation über Quecksilbermercaptid (einer Verbindung, die durch Behandeln des rohen Destillats mit Quecksilberoxyd entsteht) ein specifisches Gewicht von 0,838 bei 24° zeigt und den Namen Mercaptan (Ätherinschwefelwasserstoffsäure) erhalten hat. Das Mercaptan bleibt bei —22° noch flüssig, besitzt einen zwiebelartigen Geruch und Geschmack, ist in Wasser nur unbedeutend, leicht in Alkohol — woraus es durch Wasser zum Theil abgeschieden wird — und Äther löslich. Es läßt sich schon von Weitem anzünden und verbrennt mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger

Digitized by Google

Säure. Es löst Schwefel und Phosphor langsam, aber in einiger Menge auf, eben so Jod, wovon es eine braune Farbe annimmt. Zeise betrachtet das Mercaptan als die Wasserstoffsäure eines Radikals (Mercaptum), welches aus 4 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 2 At. Schwefel zusammengesetzt sey und durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff zu Mercaptan werde. Das Mercaptan entwickelt, mit Kalium und Natrium in Berührung gebracht, Wasserstoffgas, indem sich das Metall mit dem Mercaptum zu einem farblosen Haloidsalz vereinigt. Alkalien und Erden dagegen werden von Mercaptan nicht zersetzt, weder in fester, noch in aufgelöster Form, weil hier die Basen eine größere Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, als zum Mercaptum. Von denjenigen Metallen dagegen, die durch Wasserstoffgas reduzirt werden, wird das Mercaptan nicht zerlegt; aber ihre Oxyde oder Chlorverbindungen bilden mit dem Wasserstoff des Mercaptans Wasser oder Salzsäure, und das Metall vereinigt sich mit dem Mercaptum. Am stärksten wird das Mercaptan von Quecksilber angezogen, mit dem es ein Haloidsalz, sowohl bei Einwirkung auf Oxyd, als auf Chlorid bildet. — Zeise erwähnt noch anderer Verbindungen, die entstehen, wenn man weinschwefelsaure Salze mit Schwefelkalium allein zersetzt, wohin das Thialöl und ein aus $\frac{1}{3}$ Mercaptan und einer andern flüchtigen Substanz bestehendes Produkt gehören.

Schwefel und Stickstoff verbinden sich nicht unmittelbar mit einander; Soubeiran (Journ. de chim. méd. 1837 Dec. S. 607) erhielt aber diese Verbindung, den Schwefelstickstoff, indem er einen weiten Recipienten mit trocknem Ammoniakgas füllte und eine kleine Kapsel mit wenig Chlorschwefel hineinsenkte, welche er erneuerte, sobald die Einwirkung vorüber war. Die erzeugte schmutziggrüne, flockige Substanz ist 24 Stunden lang der Atmosphäre von Ammoniakgas auszusetzen, wo dann ein Gemenge von Salmiak und Schwefelstickstoff vorhanden ist. Der erstere läßt sich durch Wasser entfernen. Bei diesem Verfahren ist es aber nothwendig, Chlorschwefel im Maximo des Chlors (den Dumas durch Sättigung des gewöhnlichen Chlorschwefels mit Chlor, bis die Lösung dunkelrothbraun wird, darstellte) anzuwenden, für großen Überschuß von Ammoniak zu sorgen, eine Temperaturerhöhung möglichst zu vermeiden, das Produkt schnell auszuwaschen und den Schwefelstickstoff erst zwischen Papier, dann im Vacuo zu trocknen. Der Schwefelstickstoff besitzt eine zitronengelbe Farbe, hat keinen Geruch, ist anfangs geschmacklos, später deutlich scharf. Er detonirt durch Schlagen und rasche Erwärmung. Mengt man ihn mit einer indifferenten Substanz, so zersetzt er sich bei 40° ruhig in Schwefel und Stickstoff. In Wasser löst er sich wenig, die Lösung wird allmählig zu unterschwefligs. Ammoniak. Alkohol und Äther lösen mehr; aus letzterem kann man, wenn er rein ist, sogar Krystalle erhalten. Alkalien erzeugen damit schnell Ammoniak und ein unterschwefligs. Salz; Säuren, Ammoniak, Schwefelsäure und schweflige Säure. Der Schwefelstickstoff ist zusammengesetzt aus 2 At. Stickstoff und 3 At. Schwefel. — Tropft man nach Gregory (Journ. d. Ph.

Digitized by Google

XXI. S. 315) Chlorschwefel in Ammoniakflüssigkeit, so ist der Erfolg anders, als wenn trocknes Ammoniakgas durch Chlorschwefel absorbirt wird. Das Gemisch erwärmt sich, es bildet sich schweflige Säure und eine zähe Substanz setzt sich ab, welche in der Wärme roth aussieht, aber beim Abkühlen gelb und spröde wird. Diese rothe Substanz scheint ein mechanisches Gemenge von Schwefel und Stickstoffschwefel zu seyn. — Das früher von Gimbernat und Monheim in dem Aachner Mineralwasser für Schwefelstickgas gehaltene Gas ist, wie Monheim später selbst fand, ein mit wenig Schwefelwasserstoffgas gemengtes Stickgas.

Der Schwefel geht mit dem Chlor eine Verbindung zu Chlorschwefel ein. Dieselbe wird erhalten, wenn man trocknes Chlorgas durch trockne Schwefelblumen leitet, so lange dasselbe davon verschluckt wird, oder wenn man 100 Th. Quecksilbersublimat mit 11½ Schwefel in Destillirgefäßen erhitzt, oder wenn man Chlorzinn mit ½ Schwefel der Destillation unterwirft. Der Chlorschwefel ist eine dunkelpomeranzengelbe, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1,6 sp. G., die in Wasser, wie Öl, zu Boden sinkt und einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack besitzt. In Berührung mit Wasser zersetzt sich der Chlorschwefel in Salzsäure, schweflige Säure und Schwefelsäure. Trocknes Lakmuspapier wird von dem Chlorschwefel nicht geröthet; er löst aber noch viel Schwefel auf, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, noch mehr in der Wärme, aus welcher letztern Auflösung sich beim Erkalten ein Theil Schwefel wieder ausscheidet. Auch der Phosphor ist in dem Chlorschwefel auflöslich. Die Auflösung des Chlorschwefels in Alkohol ist als Arzneimittel empfohlen worden. Der Chlorschwefel besteht aus 1 At. Schwefel und 2 At. Chlor. Dumas nimmt 2 Verbindungen des Chlors mit Schwefel an, und Milton will ein krystallisirtes Schwefelchlorid dargestellt haben. Rose, der früher nur eine einzige Verbindung des Schwefels mit Chlor annahm, hat aber bei neuern Untersuchungen über diesen Gegenstand (Pogg. Ann. XLII. S. 517) mehrere höhere Chlorverbindungen des Schwefels entdeckt.

Schwefel und Phosphor vereinigen sich in allen Verhältnissen mit einander und zwar, selbst unter Wasser, unter lebhafter Feuerentwicklung; bei größern Mengen entsteht selbst eine Explosion, weil in dem Augenblicke ihrer Vereinigung das Wasser zersetzt wird. Man muß daher zu dem in einer Glasröhre geschmolzenen Phosphor nur kleine Antheile Schwefel setzen und jedesmal ihre Vereinigung abwarten. Nach Böttger's Erfahrungen kann das Zusammenschmelzen beider Stoffe unter alkoholischer Kalilauge ohne Gefahr geschehen; allein es wird dabei stets ein großer Antheil Schwefel unter Bildung von schwefligsaurem Kali aufgelöst. Man vermeidet diesen Übelstand, wenn man sich des bloßen unvermischten Alkohols von 80 p. C. bedient, wo ebenfalls, selbst bei anhaltendem Kochen des Phosphorschwefels, keine Gefahr zu Explosionen vorhanden ist. Das nach diesen Verfahrungsarten bereitete Präparat enthält jedoch stets Schwefel beigemengt, der selbst dem unbewaffneten Auge erkenntlich ist. Der Schwefelphosphor ist ungleich schmelzbarer, als irgend einer seiner Bestandtheile. Die schmelzbarste dieser

Digitized by Google

Zusammensetzungen ist nach Davy diejenige, welche aus 1¼ Th. Schwefel und 2 Th. Phosphor gebildet worden. Nach Böttger erhält man den Schwefelphosphor am besten, wenn man in einer vollkommen gesättigten Auflösung von Schwefelkalium (letzteres aus 1 Th. Schwefel und 2 Th. kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen) in Alkohol von 80 p. C. ein Stück wohlgereinigten Phosphor bis zum Schmelzen erhitzt, vorsichtig alles durcheinanderschüttelt und das Glas 4 Tage lang an einem dunklen Ort bei mittler Temperatur stehen läßt, wo sich eine beträchtliche Menge schweres weißes Pulver (unterschwefligs. Kali mit einigen Schwefel- und Phosphortheilchen) abscheidet, das größtentheils den Phosphor und den Boden des Glases bedeckt. Man erhitzt jetzt den Phosphor mehrmals über der Alkoholflamme bis zum Schmelzen, schüttelt ihn öfters in der Flüssigkeit um, gießt diese nach dem Erkalten vorsichtig ab und spült das Produkt wiederholt mit Wasser ab, wo es dann bei mittler Temperatur einen überaus flüssigen, fast durchsichtigen Schwefelphosphor von blaßgelblicher Farbe, ganz frei von mechanisch beigemengtem Schwefel, und fähig, noch eine beträchtliche Menge feingekörnten Phosphor aufzulösen, darstellen wird. Man kann dieses Phosphorpräparat vollkommen wasserhell machen, wenn man es in einem Glas mit Schwefeläther oder Essignaphtha anhaltend und nach Befinden öfters schüttelt. In dieser wasserhellen Gestalt läßt es sich unter Äther Jahre lang aufbewahren, ohne daß es sich im mindesten verändert. Es ist so überaus flüssig, daß es sich durch heftiges Schütteln unter Äther in die feinsten Kügelchen verwandeln läßt, die aber fast augenblicklich wieder zu einem Ganzen sich vereinigen. Schüttelt man es dagegen mit Urin, so wird es, wie der reine Phosphor, ganz in Staub verwandelt, der sich nicht wieder zu einem Ganzen vereinigt. Dem Licht ausgesetzt wird es trübe. Schüttet man wasserhellen Schwefelphosphor auf Löschpapier, so entzündet es sich in einer Temperatur von + 19 gewöhnlich schon innerhalb einer bis zwei Minuten. Unter Äther aufbewahrt, leuchtet das Präparat nicht im mindesten, selbst wenn man die Flüssigkeit erwärmt; sobald man aber einige Tropfen des dasselbe bedeckenden Äthers auf die Hand schüttet, erscheint diese bei Verdunstung der Flüssigkeit im Dunkeln, als ob sie ganz in Flammen gehüllt sey; überhaupt leuchtet eine Lösung des Schwefelphosphors bei ihrer Verdunstung fast noch einmal so stark, als eine Lösung des bloßen Phosphors in Ölen oder in Äther. — Wenn man den Phosphor statt 4, blos 1 bis 2 Tage in der alkoholischen Kalilösung liegen läßt und vor seiner Herausnahme aus der Flüssigkeit nochmals in derselben bis zum Schmelzen erhitzt, darauf mit Wasser abspült, so bildet sich ein Schwefelphosphor, der bei + 18° R. nicht mehr vollkommen flüssig ist, sondern im Äußern sich sehr ähnlich dem in kaltes Wasser geworfenen, langsam zerfließenden Schnee zeigt und ganz deutlich die schönsten Phosphorkrystalle in Form von kleinen Spießen und Nadeln darbietet. Sowohl dieser feste, als der flüssige Schwefelphosphor entwickeln, unter Wasser dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, ununterbrochen Schwefelwasserstoffgas. — Nach Serullas bildet sich auch

Digitized by Google

durch Zersetzung des flüssigen Phosphorsuperchlorür mit Schwelwasserstoffgas eine feste Verbindung, welche aus 39,4 Th. Phosphor und 60,6 Schwefel besteht. —

Der Schwefel verbindet sich gleichfalls mit Selen, Jod, Brom und mit den meisten Metallen. In seinem Verhalten zu letztern steht er zwischen Sauerstoff und Chlor in der Mitte; die Verwandtschaft erwacht meist bei Temperaturen, die wenig über dem Schmelzpunkt des Schwefels liegen, nur in wenig Fällen, wie bei Zink und Eisen, erst in Rothglühhitze. Mehrere Metalle vereinigen sich mit dem Schwefel unter Feuererscheinung, verbrennen aber besonders lebhaft im Schwefeldampf zu Schwefelmetallen. Kupfer verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefel. Wenn man kohlensaures Kupferoxyd ausglüht, das Oxyd durch Wasserstoffgas reduzirt und von dem so erhaltenen, höchst fein zertheilten Kupfer 2 At. mit 1 At. Schwefelmilch (beide über Schwefelsäure getrocknet) in einer Reibschale unter Vermeidung eines Wärme erzeugenden Reibens möglichst gleichförmig zusammen mischt, so entsteht unter dunklem Rothglühen schön bläuliches Schwefelkupfer. Erwärmt man auf 20 bis 30°, so brauchen die Materialien nicht vorher getrocknet zu seyn; auch gelingt dann der Versuch bei anhaltendem Reiben auch mit Schwefelblumen. Von allen andern untersuchten Metallen vereinigt sich nach Winkelblech (Ann. der Pharm. XXI. S. 34) nur Natrium bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Erhitzung mit dem Schwefel, so daß das Schwefelnatrium schmilzt und glühend umhergeschleudert wird. Daß dünne Kupferstreifen sich in Schwefelgas entzünden, ist im 1 B. S. 200 erwähnt worden. Auch sehr dünne Zinnstreifen thun dieß; am besten aber Blei, welches noch in ziemlich dicken Streifen im Schwefelgas erglüht und das halbgeschmolzene Schwefelblei herabfallen läßt. Nickel, in ganz fein zertheiltem Zustande, entzündet sich beim Durchfallen durch Schwefelgas, einen Feuerregen bildend; ebenso Kupfer und in geringerm Grade Mangan. Dünner Eisendraht entzündet sich in Schwefelgas für sich nicht; befestigt man aber an seinem Ende ein Stück Natrium oder Kalium, so entzündet sich dieses in dem Gas, erhitzt dadurch das Ende des Drahts zum Rothglühen, und nun beginnt auch die Verbindung des Eisens mit dem Schwefel, und der Draht brennt fort, so weit er im Schwefelgas befindlich ist, wobei das Schwefeleisen in weißglühenden Kügelchen herabfällt. Schwefelmetalle bilden sich ferner beim Erhitzen eines Metalloxyds mit Schwefel, bei der Reduktion schwefelsaurer Salze mittelst Wasserstoff oder Kohle, bei der Zerlegung der Schwefelwasserstoffsäure mit Metallen, Metalloxyden und Salzen und bei der Zersetzung der Metalloxyde durch Schwefelkohlenstoff. Die Schwefelmetalle sind fest, meistens spröde, häufig krystallisirbar und metallisch glänzend, oft mannigfaltig gefärbt. Einige Metalle verlieren den Schwefel in höherer Temperatur, andere lassen ihn, selbst in der höchsten Hitze, gar nicht (wie Zink), oder, wenn sie mehr als 1 At. Schwefel enthalten (Eisen), nur zum Theil fahren. Durch trocknes Sauerstoffgas erleiden sie bei der gewöhnlichen

Digitized by Google

Temperatur keine Veränderung; bei Mitwirkung des Waſſers wer en mehrere in ſchwefelſaure Salze verwandelt. In der Hitze bei Zutritt der Luft oder des Sauerſtoffgaſes verbrennt entweder der Schwefel allein, oder mit dieſem zugleich auch das Metall. Die Metalle der Alkalien und Erden ſtellen mit Schwefel in Waſſer leicht lösliche Verbindungen dar; die meiſten ſchweren Schwefelmetalle ſind in Waſſer unlöslich, aus den unlöslichen wird manchmal durch ſtarke Säuren Schwefelwaſſerſtoffgas entwickelt. Viele nicht in Waſſer lösliche Schwefelmetalle, z. B. Arſenik, Antimon, löſen ſich in wäſſerigen Schwefelalkalien auf, manchmal auch in reinen Alkalien, aus welchen Auflöſungen ſie durch Sauren gefällt werden. Der Waſſerſtoff und die Kohle zerſetzen in der Glühhitze einige Schwefelmetalle; indem ſie ſich entweder mit allem oder mit einem Theil Schwefel vereinigen, Schwefelwaſſerſtoffſäure oder Schwefelkohlenſtoff bilden, und das Metall reguliniſch oder mit einem geringern Verhältniß Schwefel verbunden zurücklaſſen. — Die Schwefelmetalle ſind bei den einzelnen Metallen ihren beſondern Eigenſchaften nach bereits abgehandelt worden. Einige Schwefelmetalle ſind verbindbar mit Schwefelwaſſerſtoffſäure; einige auch mit Schwefelkohlenſtoff; wieder andere mit dem Oxyde deſſelben Metalls, z. B. Kermes (1 B. S. 351) oder mit dem kohlenſauren oder ſchwefelſauren Oxyde deſſelben. Außerdem gehen die Schwefelmetalle mannigfache, meiſtens proportionirte Verbindungen unter einander ein, (wie bereits S. 22 erwähnt worden iſt,) von denen einige in der Natur vorkommen. Berzelius unterſcheidet ſolche zuſammengeſetzte Schwefelmetalle, in welchen beide Metalle einen mehr electropoſitiven Charakter beſitzen (Kupferkies, aus Schwefelkupfer und Schwefeleiſen zuſammengeſetzt), und ſolche, in welchen das eine Metall electronegativer iſt und mit Sauerſtoff Säure zu bilden vermag (Arſenik, Antimon, Tellur, Zinn, Gold ꝛc.). Die letztern nennt Berzelius Schwefelſalze. In ihnen iſt der Sauerſtoff, der in den eigentlichen Salzen vorkommt, durch eine gleiche Anzahl von Schwefelatomen vertreten; d. h. das electronegative Metall enthält darin ebenſoviel Atome Schwefel, als es Sauerſtoff braucht, um eine Säure zu bilden, und das electropoſitive Metall ſoviel Atome Schwefel, als es Sauerſtoff braucht, um zur Salzbaſis zu werden. (Berzelius unterſcheidet dreierlei Arten von Salzen, nemlich: 1) Sauerſtoffſalze, oder Verbindungen der Sauerſtoffſäuren mit Salzbaſen, — 2) Haloidſalze, oder Verbindungen von Salzbildern mit Metallen. Zu den Salzbildern rechnet er Schwefel, Jod, Chlor, Brom, Flnor, Cyan u. ſ. w. — 3) Schwefelſalze, d. h. Verbindungen electronegativer Schwefelmetalle mit electropoſitiven Schwefelmetallen). Zu den offizinellen Schwefelſalzen gehört das im 1 B. S. 364 erwähnte Schwefelantimon-Schwefelnatrium (Schlippiſche Schwefelſalz). Es wird erhalten, wenn man Goldſchwefel in flüſſigem Schwefelnatrium auflöſt, oder wenn man 4 Theile waſſerleeres Glauberſalz mit 1 Theil Antim. crud. und 1 Th. Kohlenpulver ſchmilzt, die Maſſe in Waſſer löſt und die Löſung zur Kryſtalliſation verdampft. Es kryſtalliſirt in gelblichweißen, meiſt verſchiedentlich abgeſtumpften Tetraedern;

Digitized by Google

an der Luft werden die Krystalle roth, und die Lösung läßt ein braunes, dem Kermes ähnliches Pulver fallen. Die Krystalle sind unter einer mit Schwefelnatrium versetzten Auflösung desselben Salzes aufzubewahren. Das krystallisirte Salz besteht aus gleichen Atomen Goldschwefel, Schwefelnatrium und Wasser. — Schwefelquecksilber-Schwefelnatrium bildet sich, wenn Zinnober von flüssigem Schwefelnatrium aufgelöst wird, gibt aber keine deutlichen Krystalle. Wasser scheidet schwarzes Schwefelqueckſilber daraus ab. Brunner erhielt ein in weißen, seidenartig glänzenden Nadeln krystallisirtes Salz aus 1 At. des ersten Schwefelkaliums, 1 At. Schwefelqueckſilber und 5 At. Wasser bestehend, als er Quecksilbermohr in kochender Aetzlauge auflöste. — Schwefelarsenik auf der höchsten Schwefelungsstufe wird vom Schwefelnatrium aufgelöst, und aus der Auflösung erhält man durch Abdampfen große und schöne Krystalle, aus Schwefelarsen und Schwefelnatrium bestehend.

Tannin. Gerbstoff.

Der Gerbstoff (adstringirender Stoff, Gerbsäure) ist im Pflanzenreiche sehr häufig verbreitet; er findet sich vorzüglich in perennirenden Pflanzen, besonders in der Rinde und den Blättern der Bäume und Sträucher, desgleichen in den Schalen von Samen und Früchten, dagegen aber selten in den Blättern der Kräuter, den Blumenblättern und im Fleische reifer Früchte und Samen. Den Namen Gerbstoff hat er von seiner Eigenschaft, sich mit dem thierischen Gewebe der Haut zu verbinden, welche dadurch, wie man es nennt, gegerbt wird, und den Namen adstringirender Stoff von seinem zusammenziehenden Geschmack erhalten. Übrigens begleitet den Gerbstoff, wie schon im 1. B. S. 120 bemerkt worden ist, fast immer die Gallusſäure, in welche er, wie es scheint, unter gewissen Umständen verwandelt werden kann. Nach der Eigenschaft des Gerbstoffs, mit aufgelösten Eisenoxydsalzen entweder einen blauschwarzen oder grünen Niederschlag zu geben, theilt man ihn in zwei Arten ein, nemlich in eisenbläuenden und in eisengrünenden Gerbstoff, zu welchen beiden Arten Geiger noch eine dritte hinzugefügt hat, nemlich den eisengrauenden (Ratanhia-Gerbstoff), welcher jedoch wohl nicht wesentlich von den beiden andern verschieden seyn dürfte.

Der eisenbläuende Gerbstoff kommt am reichlichsten in der Gattung Quercus vor, wo er sich in der größten Menge in den Galläpfeln findet. Ferner ist er noch in sehr vielen andern Pflanzen enthalten, wie z. B. in den Salix-Arten, der Buche, Pappel, Roßkastanie, im Sumach, in der Nelkenwurzel, den Granatschalen und Granatblüthen u. s. w. Seine Darstellung geschieht in der Regel aus den Galläpfeln, in welchen er den Hauptbestandtheil ausmacht. Dieselben enthalten neben dem Gerbstoff noch Gallusſäure, braunen Farbstoff oder oxydirten Extractivstoff (der sich erst beim Trocknen der Galläpfel aus dem Gerbstoff erzeugt zu haben scheint),

Digitized by Google

Gummi, Kali und Kalkerde, letztere beide an Gerbstoff und Gallusäure gebunden, dann mit Gerbstoff verbundenes Amylum, Zucker und Holzfaser. Durch Ausziehen der Galläpfel mit kaltem Wasser und Abdampfen erhält man das Galläpfelextract, welches größtentheils aus Gerbstoff besteht. Zur Darstellung des Gerbstoffs sind viele Methoden bekannt gemacht worden, bei deren Befolgung er bald mehr, bald weniger rein erhalten wird. Nach Berzelius zieht man gepulverte Galläpfel mit kaltem Wasser aus, neutralisirt das Filtrat beinahe ganz mit Ätzammoniak, so daß es nur sehr schwach Lakmus röthet (hat man das Sättigen überschritten, so setzt man so viel Galläpfelauszug zu, daß die Flüssigkeit sauer reagirt), fällt es durch Chlorbaryumlösung, wo mittelst doppelter Zerlegung gallussaure und gerbsaure Baryterde entstehen, läßt die letztere in einer mit der Flüssigkeit gefüllten verschlossenen Flasche sich setzen (bei Luftzutritt würde der in der Flüssigkeit gelöste gallussaure Baryt sich zersetzen und einen grünen Niederschlag geben), decanthirt, wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit kaltem Wasser aus, wobei er grün wird und sich ein wenig löst, löst ihn in Essigsäure, filtrirt die Lösung von der ungelöst bleibenden, durch zersetzende Einwirkung der Luft auf die gerbstoffsaure Baryterde erzeugten, graugrünen Materie ab, fällt sie durch Bleiessig und zersetzt das gewaschene gerbsaure Bleioxyd, welches man noch feucht in Wasser zertheilt hat, durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas und dampft das von dem ausgeschiedenen Schwefelblei abfiltrirte, wasserhelle Filtrat sogleich im luftleeren Raum, der zugleich kohlensaures Kali hält, ab, damit dieses außer Wasser zugleich die überschüssig angewandte Hydrothionsäure aufnehme. Nach diesem Verfahren gewinnt man jedoch nach Büchner in Mainz (s. d. neueste Entdeckungen über die Gerbs. S. 34) nur den 20sten Theil von dem in den Galläpfeln befindlichen Gerbstoff, indem die Hydrothionsäure nicht in die von dem gerbstoffs. Blei gebildete Masse eindringen kann, sondern die Theile derselben gleich Anfangs mit einer Lage Schwefelblei übergießt, wodurch die weitern Einwirkungen erschwert werden und also nur derjenige Antheil, der unmittelbar mit dem Schwefelwasserstoffgas in Berührung kommt, zerlegt werden kann. Eine andere Bereitungsart, die einfacher ist, hat ebenfalls Berzelius angegeben: Man zieht Galläpfelpulver mit nicht zuviel heißem Wasser aus, seiht den Auszug durch Leinwand, versetzt den trüben Auszug mit ganz wenig verdünnter Schwefelsäure und rührt gut um, wodurch die trübmachenden Substanzen gefällt werden, so daß jetzt die Flüssigkeit durchs Filter geht. Der filtrirten Auflösung setzt man alsdann Vitriolöl zu, verdünnt mit der Hälfte Wasser und rührt den Niederschlag um, indem man mit dem Zusatz von kleinen Antheilen Vitriolöl so lange fortfährt, als das Gefällte nach einer Stunde zu einer klebrigen, halbflüssigen Masse zusammenbackt, die außer Gerbstoff und Schwefelsäure noch oxydirten Extractivstoff enthält. Sobald dieß anfängt nicht mehr zu geschehen, gießt man die saure Flüssigkeit ab und vermischt sie vorsichtig aufs neue mit Vitriolöl, so lange dadurch noch ein Niederschlag entsteht, welcher eine weiße, sich ins Gelbe ziehende Masse, aus

Digitized by Google

ſchwefelſaurem Gerbſtoff beſtehend, darſtellt und in ſaurem Waſſer ungelöſt bleibt. Dieſen Niederſchlag bringt man hierauf aufs Filter, wäſcht ihn mit ſchwefelſaurem Waſſer, preßt ihn zwiſchen Fließpapier aus, löſt ihn mit kaltem Waſſer, verſetzt die Löſung ſo lange mit fein zerriebenem kohlenſaurem Bleioxyd, als noch Aufbrauſen entſteht, und läßt ſie dann noch ſo lange mit etwas überſchüſſigem kohlenſauren Bleioxyd zuſammen, bis ſie nicht mehr Chlorbaryumlöſung trübt, alſo frei von Schwefelſäure iſt. Das hierauf erhaltene Filtrat läßt man ſogleich im luftleeren Raume verdunſten. Den nach dieſem und dem vorigen Verfahren erhaltenen Gerbſtoff kann man noch durch Auflöſen in Äther von 0,72 ſp. G. reinigen, welcher den durch oxydirende Wirkung der Luft gelbbraun gefärbten Gerbſtoff zurückläßt.

Pelouze (Ann. de Ch. et Ph. LIV. S. 337) hat den Gerbſtoff auf folgende Weiſe rein dargeſtellt: Man bringt feingepulverte Galläpfel auf Baumwolle in den untern Theil eines ſchmalen cylindriſchen Gefäßes, das unten mit einer trichterförmigen Röhre und oben mit einem gläſernen Stöpſel verſehen iſt, ſteckt das Gefäß mit der Röhre in die Mündung einer Flaſche, drückt das Galläpfelpulver etwas zuſammen, ſo daß das Gefäß halb damit angefüllt wird, und gießt nun auf daſſelbe ſo viel käuflichen (noch waſſerhaltigen) Äther, daß das Gefäß ſich vollends füllt, während man die obere Mündung des Cylinders nur loſe verſchließt. Nach 24 Stunden finden ſich in der Flaſche zwei deutlich unterſchiedene Schichten Flüſſigkeit, deren untere von ſyrupartigem Anſehen und ſchwach bernſteingelb, die obere ſehr leicht und ſehr flüſſig iſt. Es wird dann noch ſo lange neuer Äther aufgegoſſen und abtropfen gelaſſen, bis die Menge der ſyrupartigen Flüſſigkeit nicht merklich mehr zunimmt. — Der Gerbſtoff, unter allen Beſtandtheilen der Galläpfel die größte Verwandtſchaft zum Waſſer beſitzend, bemächtigt ſich bei dem angegebenen Verfahren des im Äther befindlichen Waſſers und bildet mit dieſem und mit einer gewiſſen Quantität Äther eine ſehr dichte ſyrupartige Flüſſigkeit, die allmählig durch die obern Schichten des Äthers, welche hier wie ein Stempel wirken, aus dem Cylinder in die Flaſche getrieben wird. Dieſer dichten Flüſſigkeit folgt eine dünnere, ſich über der erſtern lagernde Flüſſigkeit, welche aus Äther, Waſſer, Gallusſäure und ein wenig Gerbſtoff beſteht, außerdem aber noch unbeſtimmte Stoffe aus den Gallapfeln enthält. Beide Flüſſigkeiten gießt man in einen Scheidetrichter, deſſen Schnabel man mit dem Finger verſchloſſen hält, wartet, bis ſich beide Schichten wieder getrennt haben, läßt dann die ſchwerere in eine Schale fallen und ſetzt die andere bei Seite, um den Äther durch Deſtillation wieder daraus zu gewinnen. Nachdem man die ſyrupartige Flüſſigkeit mehremale mit reinem Äther gewaſchen hat, wird ſie im luftleeren Raume verdunſtet, wo der Gerbſtoff im feſten Zuſtande rein und ungefärbt zurückbleibt. Er beträgt 35 bis 40 Proc. vom Gewicht der Galläpfel. — Leconnet gibt im Journ. d. Pharm. Mars. 1836 S. 149 ein Verfahren zur Darſtellung des Gerbſtoffs an, nach welchem 50 bis 60 Proc. Gerbſtoff aus den Galläpfeln erhalten werden können. Man nimmt nach ſeiner An-

Digitized by Google

gabe ein weithalsiges Glas, in dessen Öffnung ein dichter Kork wohl paßt, gibt die fein gepulverten Galläpfel auf den Boden desselben und gießt nur so viel Äther darauf, als gerade zur Befeuchtung des Pulvers nöthig ist, rührt mit einem Spatel um, drückt die Masse mit der Hand zusammen, verstopft die Flasche, lutirt sie und läßt sie 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit nimmt man die Masse aus dem Glase, schlägt sie in ein Stück Zwillich von gerade hinreichender Größe und preßt sie aus; man erhält je nach der Menge des angewendeten Äthers ein Produkt von Honig- bis zur dicken Syrupsconsistenz. Die ausgepreßte Masse, von welcher man das außen hängen gebliebene Tannin mit einem Kartenblatt abgenommen hat, wird mit den Händen zerrieben, in das Glas zurückgebracht, neuer Äther aufgegossen, und es wird, wie vorhin, verfahren. Ein 3maliges Ausziehen mit Äther ist hinlänglich die Galläpfel zu erschöpfen. Durchs Verdunsten der erhaltenen Flüssigkeiten bleibt der Gerbstoff zurück. — Zum medizinischen Gebrauch ist eine absolute Reinheit des Gerbstoffs nicht erforderlich; man kann ihn zu diesem Behuf darstellen durch Ausziehen der Galläpfel mit Wasser, Verdampfen, Behandeln des eingedickten Extracts mit absolutem Alkohol, Verdampfen zur Trockne und (um die Gallussäure zu entfernen) durch wiederholtes Behandeln des trocknen Auszugs mit absolutem Alkohol. Buchner (Rep. 34 S. 394) stellt den medizinischen Gerbstoff auf die Weise dar, daß er 1 Theil gepulverter Galläpfel mit 8 bis 12 Theilen heißem Wasser auszieht, die Flüssigkeit filtrirt und die Ausziehung des Rückstands mit einer geringern Menge Wassers noch einigemal wiederholt. Sämmtliche zusammengegossene, meistens noch etwas trübe Auszüge sind nun tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure zu versetzen, so lange, als noch ein Niederschlag erfolgt. Der Gerbstoff, welcher sich sehr bald als eine zusammenhängende gelblichweiße, kleberartige Masse zu Boden setzt und durch Einfluß der Luft nach und nach eine braune Farbe annimmt, ist nun ein paarmal mit kaltem Wasser, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert worden, auszuwaschen und hierauf mit kleinen Antheilen zugesetzten kohlensauren Baryts oder kohlens. Kalks unter fleißiger und anhaltender Bewegung zusammen zu reiben, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, und eine Probe der Masse, in Wasser aufgelöst, mit Chlorbaryum geprüft, keinen Gehalt an Schwefelsäure mehr anzeigt. Dabei muß jedoch ein Überschuß von der kohlensauren Erde vermieden werden, um kein unauflösliches gerbsaures Salz zu erzeugen. Nach vollständiger Entfernung der Schwefelsäure wird die noch feuchte Masse in einen Kolben gebracht und mit Alkohol von 90 Proc., der in kleinen wiederholten Antheilen anzuwenden ist, kochend behandelt, um den Gerbstoff aufzulösen und von dem schwefelsauren Salze zu trennen. Die abfiltrirte Auflösung des Gerbstoffs wird nun bei gelinder Wärme verdunstet. Einen ziemlich reinen Gerbstoff gewinnt man auch, nach Döbereiner, wenn man zerstoßene Traubenkerne mit Alkohol digerirt und die alkoholische Lösung bis zur Trockne abdampft.

Der reine Gerbstoff ist eine weiße, schwammige, geruchlose Masse von äußerst adstringirendem, jedoch nicht bitterm, etwas säuerlichem Geschmack;

Digitized by Google

er ist unkrystallisirbar, etwas durchscheinend, leicht zerreiblich, löst sich sehr leicht in Wasser zu einer Lakmus röthenden Flüssigkeit, löst sich auch in Alkohol und Äther, aber viel minder gut, als in Wasser und um so weniger, je wasserfreier diese Flüssigkeiten sind, so daß absoluter Alkohol und Äther fast nichts davon auflösen. Wird die wässerige Auflösung des Gerbstoffs an die Luft oder in Sauerstoffgas gestellt, so setzt sie, unter langsamer Absorption von Sauerstoffgas und Ersatz desselben durch ein gleiches Volumen kohlensaures Gas, eine schwach grau gefärbte krystallinische Materie ab, welche fast ganz aus Gallussäure besteht, während sich bei Abhaltung des Sauerstoffs die Gerbstofflösung ins Unbestimmte unverändert zu erhalten scheint. Enthält die Gerbstofflösung Gallussäure beigemengt, so bleibt diese in dem Wasser zurück, wenn man ein durch Kalk enthaartes Stück Fell hineinlegt, welches den Gerbstoff absorbirt, und die Flüssigkeit färbt die Eisenoxydsalzlösungen blau. Im trocknen Zustande bleibt der Gerbstoff an der Luft unverändert. Bei einer Temperatur von 210—215 C. zersetzt er sich in Kohlensäure, Brenzgallussäure und einen beträchtlichen Rückstand aus Metagallussäure. Beim Verbrennen auf einer Platinplatte bleibt keine Spur von Rückstand. — Die unreine zum medizinischen Gebrauch bestimmte Gerbsäure (Gerbstoff) ist eine braune, harzartig, beinahe glasartig glänzende, öfters durchscheinende, derbe, spröde, zerreibliche, geruchlose, stark zusammenziehende und Lakmus röthende Masse. Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich; ihre Farbe rührt von jener braunen, auch aus der an der Luft zersetzten, reinen Gerbsäure mit Gallussäure zugleich abgesetzten Ellagsäure (s. 1. B. Acid. gallic.) her. Chlor, durch die wässerige Auflösung des Gerbstoffs geleitet, wirkt auf ähnliche Art zersetzend, wie die Luft, die Lösung bräunend und trübend. Salpetersäure fällt die Gerbstofflösung, zersetzt den Gerbstoff aber sogleich unter Salpetergasentwicklung, und bei längerm Einwirken verwandelt sie ihn in Äpfelsäure und Sauerkleesäure. Vitriolöl verkohlt den Gerbstoff unter Entwicklung von schwefliger Säure. Mit verdünnten Säuren verbindet sich die Gerbsäure zu Doppelsäuren. Eine concentrirte Gerbstofflösung wird durch Phosphorsäure, Salzsäure und Arsenikſäure reichlich weiß gefällt, nicht aber durch Sauerkleesäure, Weinsteinsäure, Milchsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure und schwefligsaures Gas. Mit den Basen verbindet sich die Gerbsäure zu den gerbsauren Salzen, die den analogen gallussauren Salzen in der Farbe sehr ähnlich sind; sie zersetzt die kohlensauren Alkalien mit Aufbrausen. Die neutralen Salze schmecken zusammenziehend, sind in Wasser meist schwer oder unauflöslich, wirken aber nicht auf Leimauflösung, bevor nicht durch eine andere Säure die Gerbsäure von der Base getrennt worden ist. In aufgelöstem Zustande zersetzen sie sich schnell bei Zutritt der Luft, besonders leicht die alkalischen gerbsauren Salze, wenn ein Überschuß der Base vorhanden ist, wodurch die farblosen gelb bis braun gefärbt werden. Mit den meisten Metallauflösungen bildet die Gerbsäure Niederschläge, welche wirkliche Tannate sind. Die Eisenoxydulsalze werden von der Gerbsäure nicht getrübt; mit den Ei-

Digitized by Google

senorydsalzlösungen entstehen aber reichliche dunkelblaue Niederschläge, die jedoch zuweilen in grün oder braun übergehen. In den Auflösungen der Salze aller organischen Alkaloide bringt die Gerbstofflösung sehr voluminöse käsige, leicht zu sammelnde, in Wasser fast unauflösliche Präcipitate hervor, die, an der Luft getrocknet, ein weißes Pulver darstellen, das einen deutlichen Schimmelgeruch zeigt. In der Wärme verlieren diese gerbsauren Alkaloide das Hydratwasser und schmelzen zu einer braunen harzartigen, in der Wärme biegsamen, nach dem Erkalten spröden Masse. Sie sind in siedendem Alkohol löslich, auch in mehrern verdünnten Säuren, vorzüglich in Essigsäure. Überläßt man sie über Quecksilber im hydratischen Zustande den Einwirkungen von Sauerstoff, so werden sie nach einigen Wochen zum großen Theil in Wasser löslich und scheinen in gallussaure Salze übergegangen zu seyn. — Mit dem thierischen Leim (Gallert) verbindet sich der Gerbstoff sehr innig; er schlägt daher die Gallertlösung weiß nieder, und auf dieser Wirkung beruht das Gerben der Häute, deren Gallert sich mit dem Gerbstoff zur Ledersubstanz verbindet. Der präcipitirte Gerbstoffleim löst sich beim Erwärmen in der überschüssigen Gallertlösung wieder auf; beim Überschuß der Gerbstofflösung bleibt er aber unaufgelöst und sintert zu einer Art graulicher, sehr elastischer Haut (Ledersubstanz) zusammen. In wässeriger Kohlensäure oder andern verdünnten Säuren, so wie in alkalischen Flüssigkeiten ist der Gerbstoff auflöslich. Die Gerbstofflösung fällt auch in der Kälte das Eiweiß, den Kleber und das Amylum. Auf die lebenden Gewebe ist die Wirkung des Gerbstoffs derjenigen gleich, welche er auf todte Häute zeigt. Er gerbt nämlich die Schleimhäute der Harnröhre, des Darmkanals, der Luftwege ꝛc. Der Gerbstoff ist zusammengesetzt aus 18 At. Kohlenstoff, 16 At. Wasserstoff und 12 At. Sauerstoff.

Nach Pelonze scheint es, daß die Gallussäure nicht in den Galläpfeln präexistire, sondern daß diese blos Gerbstoff enthalten, aus welchem sich die Gallussäure bildet, wenn er im aufgelösten Zustande mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt. Robiquet bemerkt jedoch, daß manche Pflanzenstoffe, die sehr wenig Gerbstoff enthalten, ziemlich viel Gallussäure liefern (z. B. die Mangokörner), und daß sich aus Galläpfelmaceraten in verschlossenen Gefäßen ohne Luftzutritt und ohne Gasentwicklung eben soviel Gallussäure, und zwar durch Farbstoff weniger verunreinigt, bildet, als bei Zutritt der Luft.

Der eisengrünende Gerbstoff ist in sehr vielen Pflanzenstoffen anzutreffen, am häufigsten wohl in dem Catechu und dem Gummi-Kino; dann in verschiedenen Chinarinden, im Zimmt, in den Nadeln der Tanne, in der Tormentillwurzel, im grünen Thee, im Sternanis u. s. w. In allen diesen Pflanzen findet er sich jedoch stets mit einer Menge anderer Stoffe zusammen, von welchen gänzlich befreit derselbe zur Zeit noch nicht hat dargestellt werden können.

Der eisengrünende Gerbstoff ist ohne bestimmte Form, von blaßgelber oder röthlichgelber Farbe, schmeckt rein zusammenziehend, ist in Wasser,

Digitized by Google

Alkohol und Äther löslich, und seine Löslichkeit in Wasser scheint mit der Reinheit desselben zuzunehmen; er löst sich aber nicht in fetten und flüchtigen Ölen. Seine wässerige Lösung röthet Lakmus und zersetzt sich bei Zutritt der Luft in oxydirten Gerbstoff und in eine rothe Substanz, wobei eisenbläuender Gerbstoff gebildet wird. Gegen organische Alkaloide verhält er sich dem eisenbläuenden Gerbstoff ähnlich; aber die alkaloidhaltigen Niederschläge sind leichter in Wasser löslich. Die Leimauflösung wird dadurch zu Gerbstoffleim gefällt. In seinem Verhalten zu den Metallsalzen ist er dem eisenbläuenden Gerbstoff ähnlich; die Eisenoxydsalzlösungen werden aber von ihm bald grün gefärbt, bald in eben dieser Farbe gefällt. Auch gegen Alkalien und Erden ist seine Wirkung dem eisenbläuenden Gerbstoff gleich. Die löslichen Verbindungen röthen sich jedoch schneller an der Luft, als die Auflösung des eisengrünenden Gerbstoffs selbst. Bei der trocknen Destillation backt der eisengrünende Gerbstoff zusammen, entwickelt Rauch, gelbes Brenzöl und eine brenzlich schmeckende, farblose, Eisenoxydsalze grüngrau fällende Flüssigkeit, im reinern Zustande ohne Ammoniak.

Büchner hat in seiner oben angeführten Schrift (die neuesten Entdeckungen über die Gerbs.) die Meinung ausgesprochen, daß die beiden Gerbstoffarten, nemlich der eisenbläuende und der eisengrünende, im Ganzen derselbe Gerbstoff seien, aber verbunden mit zweierlei Säuren, von denen die eine, die Galläpfelsäure, mit Eisenoxyd eine schwarze (blauschwarze), die andere dagegen eine grüne Verbindung gibt. Seine angestellten Untersuchungen gehen darauf hinaus, sowohl aus Galläpfeln, als auch aus andern adstringirenden Pflanzenstoffen die grünfärbende Säure, so wie den Gerbstoff, in dem Zustande, worin er die Leimsolution fällt, ohne Eisenoxydsalze zu färben, abzuscheiden. Büchner stellte die grünfärbende Säure im reinen Zustande aus dem Catechu dar, und Dahlström (Jahresb. 14 S. 235) hat folgendes verbessertes Verfahren zur Gewinnung derselben angegeben: Gepulvertes und gesiebtes Catechu wird in ein Filtrum von Papier gelegt, und durch dasselbe, ohne daß man es umrührt, ununterbrochen kaltes Wasser hindurchlaufen gelassen, bis dieses fast farblos abläuft. Der Rückstand auf dem Filtrum wird dann zwischen Löschpapier getrocknet, und zwar je schneller je besser, weil er durch längere Berührung mit der Luft eine braunere Farbe bekommt. Darauf wird er so lange mit warmem Alkohol digerirt, als noch Säure übrig ist, was man daraus sieht, daß das Filtrum nach dem Trocknen mit einer Menge weißlicher Punkte besetzt ist Der Alkohol wird sodann zur Hälfte von den filtrirten und vermischten Alkohollösungen abdestillirt, und der gebildete bräunliche Niederschlag nachher abfiltrirt. — Die Lösung wird bei + 40 bis zur Hälfte abgedampft und dann zum Krystallisiren an einen kalten Ort gestellt. Nach einigen Stunden setzt sich die Säure krystallisirt ab. Sie hat noch eine graubraune Farbe; um diese zu entfernen, trocknet man sie zwischen Löschpapier, löst sie hierauf in heißem Wasser, und setzt so lange Bleiessig hinzu, bis die Auflösung ganz farblos geworden ist. Man läßt alsdann einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hin-

Digitized by Google

durchstreichen um das aufgelöste Bleisalz zu fällen, welches sonst beim Erkalten mit der Säure herausfallen und dieselbe graulich färben würde. Die Masse wird aufgekocht und filtrirt, worauf die Säure in vollkommen weißen, erhöhten Vegetationen aus nadelförmigen Krystallen anschießt. — Winkler (B. Rep. n. R. B. 9 S. 39) befolgt ein Verfahren zur Darstellung dieser Säure, wobei die Anwendung des Schwefelwasserstoffgases umgangen werden kann. Nach seiner Vorschrift werden 4 Unzen gepulvertes Catechu (Gambir) in einem porcellanenen Gefäß mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei angerieben, dieser auf ein Filter von nicht zu dichtem, mit Salzsäure gereinigtem Papier gegeben und der Rückstand so lange wiederholt mit kaltem destillirtem Wasser ausgewaschen, bis das zuletzt ablaufende beinahe farblos erscheint. Man läßt hierauf alles Flüssige abtropfen, preßt die auf dem Filter hinterbliebene Masse zur Entfernung des größten Theils Wasser zwischen Fließpapier und löst dieselbe alsdann in 6 Unzen 80procentigem Alkohol. Die Auflösung wird durchs Filter getrennt, das Filtrat in einer Porzellanschale mit 36 Unzen dest. Wasser vermischt, das Gemisch im Wasserbad erhitzt und so lange kleine Antheile Bleiessig zugesetzt, bis eine von dem entstehenden Niederschlag abfiltrirte Probe wasserhell erscheint. Ist dieses der Fall, so trennt man den Niederschlag durchs Filter, wäscht denselben noch mit wenig heißem Wasser aus und versetzt die vereinigten Flüssigkeiten in der zuvor wieder gereinigten Abrauchschale mit 4 Unzen Glaubersalz. Hiedurch wird das Bleioxyd als Bleivitriol gefällt und aus der im Wasserbade wieder erhitzten, heiß durchs Filter von dem Bleivitriol getrennten Flüssigkeit scheidet sich die Säure nach und nach in kleinen, ganz weißen, matt seidenglänzenden Krystallen aus. Man sammelt die Krystalle auf einem Filter von ganz eisenfreiem weißem Fließpapier (dadurch erhalten, daß man das Papier mit verdünnter Salzsäure auswäscht), wäscht sie mit kaltem Wasser ab, preßt sie zur Entfernung des größten Antheils Wassers zwischen Fließpapier, breitet sie in dünnen Lagen auf dergleichen Papier aus, bedeckt sie mit Papier leicht und trocknet sie bei + 40° bis + 45. Die getrocknete Säure ist in luftdicht verschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Aus der von den Krystallen getrennten Flüssigkeit läßt sich der darin aufgelöste Rest Säure durch Abdampfen zwar gewinnen; allein die Säure zeigt stets einen Stich ins Rothe.

Die grünfärbende Säure, welche sich auch im Gummi Kino, den Chinarinden, in der Ratanhiawurzel, in den Tannen, Fichten u. dgl. findet, hat von Büchner den Namen Tanningensäure (Catechusäure) erhalten. Sie kann auch nach Gruber (Grundss. d. allgem. u. med. Ch. 2. B. S. 107) aus den genannten Substanzen am einfachsten und reinsten nach der Verdrängungsmethode mit Äther dargestellt werden. — Svanberg (Pogg. Ann. XXXIX. S. 137) löst die nach Büchner's Methode erhaltene Säure in warmem Wasser, fällt die Lösung durch Bleizucker, zersetzt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, zieht die Tanningensäure durch warmes Wasser aus und erhält sie so beim Abdampfen vollkommen weiß. Beim Auswaschen an der Luft mit lufthaltigem Wasser, oder beim Trocknen an

Digitized by Google

freier Luft wird sie bald gelb, daher man sie zwischen Fließpapier ausdrücken und dann im Vacuo neben Schwefelsäure trocknen muß. Die Tanningensäure erscheint traubenzuckerartig krystallisirt und die Krystalle bilden unter dem Mikroskope erkennbare kleine Nadeln; gewöhnlich stellt sie jedoch ein weißes, äußerst leichtes, zart anzufühlendes Pulver dar, das an Leichtigkeit die kohlensaure Bittererde noch übertrifft. Es hält jedoch schwer, die Tanningensäure völlig weiß darzustellen, und fast immer geht die Weiße etwas ins Röthlichweiße über. Ihr Geschmack ist eigenthümlich süßlich; sie erfordert bei + 4° 16000 Wasser, bei + 80 aber nur 3 bis 4 Theile, und röthet noch die Lakmustinktur schwach bei einer Auflösung in 60 Theilen Wasser. Wenn die verdünnte Auflösung derselben im heißen Wasser erkaltet, so zieht sie sich mit Perlmutterglanz in der Flüssigkeit herum bis zu einer 24,000fachen Verdünnung. Sie erfordert 2 bis 3 Theile siedenden und 5 bis 6 Theile kalten Alkohol zur Auflösung, wird auch von 7 bis 8 Theilen kochendem, aber erst von 120 Theilen kaltem Äther aufgelöst. In feuchter Luft färbt sie sich an der Luft oberflächlich safranfarbig und verwandelt sich bei längerm Verweilen in derselben in eine moderartige Masse. Die Auflösung der Tanningensäure trübt weder die Leimlösung, noch die Stärkmehllösung, reagirt aber auf Eisenoxydsalzlösung mit so intensiv reingrüner Farbe, daß diese noch bei 90,000facher Verdünnung sichtbar wird. Diese Reaktion wird aber bei einem äußerst geringen Zusatz von Gallustinktur unterdrückt, so daß sie dann mit Eisenoxydlösung eine blaue Färbung erzeugt. Mit mehreren Metallösungen erzeugt sie unauflösliche Präcipitate. Durch concentrirte Salpetersäure wird sie unter Abscheidung einer braunen Substanz in Leimlösung fällenden Gerbstoff umgewandelt, bei einem großen Übermaß der Salpetersäure aber gänzlich zerstört. Die concentrirte Auflösung der Tanningensäure trübt das Kalkwasser nicht; wird sie damit übergossen, so bildet sie mit demselben eine braunrothe, undurchsichtige Flüssigkeit. Aus dem kohlensauren Kalk treibt sie selbst im Kochen die Kohlensäure nicht aus und aus kohlensaurem Kali nur dann, wenn man sie demselben (in sauerstofffreier Atmosphäre) in solchem Überschuß zusetzt, daß sie beim Erkalten zum Theil wieder auskrystallisirt. Ammoniakgas wird von trockner Katechusäure absorbirt, doch geht im Vacuo oder beim Erwärmen alles Ammoniak wieder fort. Die Salze der Katechusäure mit Alkalien verändern sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption, werden roth und dann schwarz. Leimauflösung wird von der Katechusäure nicht gefällt. Essigsaures Bleioxyd wird von derselben in weißer Farbe niedergeschlagen. Der Niederschlag löst sich allmählig, wenn man ihn auf dem Filter lange wäscht, und an der Luft nimmt er schnell eine gelbe Farbe an, weßhalb er möglichst rasch ausgepreßt und alsdann über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet werden muß. Beim gelinden Erwärmen schmilzt die Katechusäure zu einer wasserhellen Flüssigkeit, bräunt sich bei stärkerer Hitze unter Verbreitung eines Geruchs nach verbrannten Haaren und fällt in diesem

Digitized by Google

Zustande die Leimauflösung; in noch höherer Temperatur wird sie endlich zerstört. Sie ist im freien Zustande, wo sie noch 1 At. Wasser enthält, aus 15 At. Kohlenstoff, 12 At. Wasserstoff und 6 At. Sauerstoff zusammengesetzt.

Durch Einwirkung des ätzenden Kalis und des kohlensauren Kali auf die Katechusäure entstehen 2 neue Säuren, die Japonsäure und Rubinsäure. Behandelt man die Katechusäure bei Zutritt der Luft mit ätzendem Kali, so fängt die Lösung bald an, ihre Farbe zu verändern; anfangs wird sie rosenroth, dann bald hochroth, dunkelroth und zuletzt schwarz. Dabei wird Sauerstoff absorbirt. Bei Überschuß von Ätzkali geht die Umwandlung der Katechusäure schneller vor sich. Mit Ammoniak tritt dieselbe Umwandlung ein. Die Lauge wird hierauf mit Essigsäure im Überschuß versetzt, fast zur Trockne abgedampft und mit Alkohol übergossen, welcher das essigsaure Kali löst und ein saures Kalisalz hinterläßt, welches mehrmals mit Alkohol gewaschen werden muß. Um die Säure aus dem Kalisalz darzustellen, löst man es in Wasser auf und setzt Salzsäure in möglichst geringem Überschuß hinzu, wobei die Säure sich ausscheidet und nur unbedeutend in Wasser löst; bei größerem Überschuß der Salzsäure löst sich mehr. Die neue Säure, Japonsäure, ist schwarz, in kaltem Wasser unbedeutend (scharf getrocknet fast gar nicht) löslich, im feuchten Zustande in heißem Wasser etwas löslicher und beim Erkalten in schwarzen Körnern ausscheidend. Die wässerige Lösung röthet Lakmus. Sie ist unlöslich in Alkohol; Essigsäure fällt sie nicht aus ihren Lösungen; aber wenn das neutrale Kalisalz mit überschüssiger Essigsäure eingetrocknet wird, so verwandelt es sich in das saure. Die Salze der Japonsäure krystallisiren nicht, sondern trocknen zu harten und gestaltlosen Massen ein. Die Säure, wie sie im Silbersalz enthalten ist, besteht aus 12 At. Kohlenstoff, 8 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff. Die freie Säure enthält noch 1 At. Wasser. Die 2te Säure, die Rubinsäure, bildet sich aus der Katechusäure, wenn man dieselbe in kohlensaurem Kali auflöst und die Lösung, ohne Mithülfe der Wärme, an der Luft stehen läßt. Die Auflösung wird roth und trocknet zu einer unkrystallinischen harten Masse ein, welche sich sehr langsam in Wasser löst. Diese Masse ist rubinsaures Kali, gemengt mit überschüssig zugesetztem kohlensaurem Kali. Dunstet man die Lösung derselben ab, so schwärzt sie sich allmählich bei Luftzutritt und verwandelt sich dann in japonsaures Kali; die Abdunstungen, bei denen Rubinsäure zugegen ist, müssen daher freiwillig oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure geschehen. Das eingetrocknete rubinsaure Kali wird möglichst fein gepulvert in Wasser eingerührt, welches eine längere Zeit bedarf, um sich ganz damit zu sättigen. Das Gelöste wird abfiltrirt und mit Essigsäure versetzt, um die Kohlensäure des überschüssig zugesetzten kohlensauren Kali auszutreiben, wobei auch etwas Rubinsäure ausscheidet, wenn die Essigsäure im Überschuß zugefügt ist. Die Lösung wird von der gefällten Rubinsäure möglichst schnell abfiltrirt (weil diese bei Zutritt der Luft allmählig in Japonsäure übergeht) und dann mit starkem Alkohol gefällt; dabei fällt das rubinsaure Kali nieder und in der

Digitized by Google

Lösung bleibt essigsaures Kali zurück, schwach rubinroth gefärbt durch eine geringe Portion von zugleich aufgelöstem rubinsaurem Salz. Das rubinsaure Kali wird zur Abscheidung des anhaftenden essigsauren Kalis einigemal mit Alkohol gewaschen. Es fällt Erd- und Metallsalze mit rother Farbe, und die Niederschläge lösen sich etwas beim Auswaschen, nachdem sie von dem hinzugesetzten Erd- oder Metallsalze größtentheils befreit worden sind. Die Rubinsäure des Silbersalzes besteht aus 18 At. Kohlenstoff, 12 At. Wasserstoff und 9 At. Sauerstoff. Durch Behandlung der Katechusäure mit schwachem Königswasser erhält man ein rostgelbes, von den vorigen Säuren verschiedenes, aber noch nicht näher untersuchtes Pulver, so wie bei langem Stehenlassen der in vielem Wasser gelösten Katechusäure an der Luft und endlichem Abdampfen in der Wärme eine rothe, gesprungene, extractartige, in Wasser leicht lösliche Masse.

Büchner hat den Gerbstoff frei von den färbenden Säuren darzustellen versucht und glaubt diesen Zweck auf folgende Weise erreicht zu haben: Man vermischt den Galläpfelaufguß in sehr verdünntem Zustande, z. B. 1 Pfund Wasser für jeden Gran Galläpfel, mit einer ebenfalls höchst verdünnten Lösung von Leim in Wasser, scheidet den Niederschlag ab und löst ihn in Ätzlauge, welche jedoch nicht im Überschuß angewendet werden darf, sondern noch ein wenig vom Niederschlag ungelöst lassen muß; darauf verdünnt man die Lösung wieder bis zu demselben Grad und schlägt die Leimverbindung mit einer Säure nieder. Dadurch soll bezweckt werden, daß keine mechanische Einmengung von Gallusäure stattfindet. Der Niederschlag wird gesammelt und noch feucht mit seinem doppelten Gewicht Alkohol, zu welchem man einige Tropfen Salpetersäure setzt, übergossen, wobei sich die Verbindung sogleich auflöst. Diese Flüssigkeit wird nun mit dem gleichen Volumen reinen Äthers vermischt, gut umgeschüttelt und klären gelassen. Der Äther, der sich obenauf gesammelt hat, enthält den Gerbstoff, den man daraus durch frisch gefälltes Bleioxyd und aus der Bleiverbindung durch Schwefelsäure abscheidet, welche letztere nicht im Überschuß zugesetzt werden darf. Man erhält so eine farblose Gerbstofflösung, welche die Leimlösung fällt, ohne die Eisenoxydsalze zu färben. Übrigens gibt Büchner mehrere Operationsarten an, um aus den meisten gerbstoffhaltigen Pflanzen den reinen Gerbstoff zu erhalten, der keine Wirkung auf die Eisenoxydsalze ausüben soll. Allein dem nach Pelouze dargestellten Gerbstoff kommt die Eigenschaft, die Eisenoxydsalze blau zu färben, wesentlich zu, und Büchner selbst hat es nach spätern Erfahrungen unentschieden gelassen, ob dem Gerbstoff die eisenbläuende Eigenschaft angehöre, oder nicht. Er hat deshalb einige andere Merkmale zur Unterscheidung reinen Gerbstoffs von gallusäurehaltigem angeführt, nemlich folgende: Wenn man einen Tropfen einer Lösung, welche 59 Wasser gegen 1 reinen Gerbstoff enthält, mit einem Tropfen Goldauflösung von gleicher Verdünnung vermischt, so erfolgt in wenig Augenblicken eine intensiv kirschrothe Färbung, ohne alle Trübung; enthielt hingegen die Gerbstoffauflösung nur eine Spur von Gallussäure, so zieht sich die Färbung ins

Digitized by Google

Grünliche, und die Trübung — die im ersten Fall nur nach längerer Luftberührung, bei Ausschluß der Luft hingegen gar nicht eintritt — erfolgt sogleich; reiner Gerbstoff reagirt ferner gegen Kalkwasser grünlichblau, gallussäurehaltiger und Gallussäure selbst hingegen, bei ziemlicher Verdünnung, vorübergehend lilafarben und, bei größerm Zusatz, blauschwärzlich.

Nach Mitscherlich (d. Lehrbuch der Ch. S. 523) kann man mit Bestimmtheit 4 verschiedene Gerbstoffarten (Gerbsäuren) unterscheiden; ihre gemeinschaftlichen Eigenschaften sind ihr Verhalten zu Leim und Eiweiß, (Gerben der Haut), zusammenziehender, nicht saurer Geschmack und daß sie z. B. auf ein zerschnittenes Blutgefäß gebracht, eine Verengerung desselben bewirken; sie sind alle in Wasser löslich. Sie werden in den Pflanzen unter Vermittlung der organischen Kraft gebildet; beim Zutritt der Luft erleiden sie sowohl außerhalb der Pflanze, als auch, wenn sie in der Pflanze nicht vor der Luft geschützt sind, noch in derselben durch den Sauerstoff der Luft eine Zersetzung, und Substanzen werden gebildet, welche nach Verschiedenheit der Gerbsäure verschieden sind. Diese Substanzen geben die besten Anhaltspunkte, um die Gerbsäuren von einander zu unterscheiden; so gibt die Eichengerbsäure Gallussäure, die Chinagerbsäure Chinaroth.

1) Eichengerbsäure. Die aus den Galläpfeln dargestellte Eichengerbsäure ist genau untersucht und im Vorhergehenden beschrieben worden; die Eichengerbsäure aus den übrigen Pflanzen verdient aber noch ein gründlicheres Studium.

2) Chinagerbsäure. In den verschiedenen Chinarinden vorkommend, zum Theil an Chinin und Cinchonin gebunden. Um sie darzustellen wird die gepulverte Chinarinde mit Wasser, wozu man 1—2 PC. Säure hinzusetzt, bei 60° ausgezogen, der Auszug mit Bittererde im Überschuß versetzt, der entstandene und ausgewaschene Niederschlag, aus Chinin, Cinchonin, Bittererde und Gerbsäure bestehend, in Essigsäure aufgelöst, die Auflösung mit Bleiessig gefällt und der ausgewaschene Niederschlag (gerbsaures Bleioxyd) mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Flüssigkeit, unter der Luftpumpe verdampft, hinterläßt den Chinagerbstoff als eine hellgelbe unkrystallisirbare Masse. Er löst sich in Alkohol, Äther, und sehr leicht in Wasser; aus der Chinarinde kann man ihn nicht mit Äther ausziehen. — Der Luft ausgesetzt, absorbirt die Chinasäure rasch Sauerstoff, nach und nach rothbraun werdend; eingedampft und wieder in Wasser gelöst, bleibt eine rothbraune Substanz (Chinaroth) zurück, die etwas in Wasser löslich ist; mehreremal abgedampft und aufgelöst, verwandelt sich die Chinagerbsäure ganz in diese Substanz, welche von Kali leicht aufgelöst wird. In der Chinarinde, wo sie sich gleichfalls findet, ist sie unstreitig durch Einwirkung der Luft auf die Chinagerbsäure entstanden; sie läßt sich durch Ammoniak daraus ausziehen. In ihren Verbindungen mit Basen ist die Chinagerbsäure der Eichengerbsäure sehr ähnlich.

3) Catechugerbsäure. Das Catechu enthält 2 Säuren und eine braune Substanz, welche letztere durch Zersetzung der Gerbsäure gebildet

Digitized by Google

worden iſt. Durch Äther erhält man auf ähnliche Art wie aus den Gallapfeln eine gelblich gefärbte Maſſe. Eine verdünnte Auflöſung derſelben, der Luft ausgeſetzt, färbt ſich bald roth; abgedampft und wieder gelöſt, bleibt ein Rückſtand, der Subſtanz ähnlich, welche zurückbleibt, wenn man Catechu mit kochendem Waſſer auszieht. Die Säure beſteht aus 18 At. Kohlenſtoff, 18 At. Waſſerſtoff und 8 At. Sauerſtoff. Mit Kali gibt ſie ein in Waſſer leicht lösliches Salz; der Luft ausgeſetzt keine Gallusſäure und keine Tanningenſäure. Eiſenoxydſalze werden graugrün dadurch gefällt.

4) Catechuſäure (Tanningenſäure). Die Darſtellung derſelben und ihre Eigenſchaften ſind bereits oben beſchrieben worden. In den der Luft ausgeſetzten catechuſauren Alkalien hat ſich eine neue Säure gebildet (Japonſäure), die durch Säuren abgeſchieden werden kann.

Kino enthält als Hauptbeſtandtheil Gerbſäure und durch Luft veränderte Gerbſäure. Dieſe Gerbſäure wird durch Säuren gefällt; ſie ſelbſt fällt Eiſenoxydſalze grün, bringt aber in der Brechweinſteinlöſung keine Fällung hervor, welches gegentheils durch Chinagerbſäure geſchieht; die Kinogerbſäure verändert ſich an der Luft.

Wenn man friſche Rinde von Tannen und Fichten mit Waſſer auszieht, ſo kann man mit Bleizuckerlöſung aus der Auflöſung gerbſaures Bleioxyd fällen, durch deſſen Zerſetzung man eine farbloſe Gerbſäure, welche der Chinagerbſäure gleicht, aber Brechweinſteinlöſung nicht fällt, erhält. Die Auflöſung der Gerbſäure wird durch die Luft zerſetzt.

Oxydirten Gerbſtoff nennt man die beim Ausſetzen der wäſſerigen Löſung der verſchiedenen Gerbſtoffarten an die Luft entſtandene braune und wenig in Waſſer lösliche Materie. Er findet ſich auch in getrockneten gerbſtoffhaltigen Pflanzentheilen und ihren Extracten, und kann auch als eine Art von oxydirtem Extractivſtoff betrachtet werden. Er enthält ſtets noch eine gewiſſe Menge von unzerſetztem Gerbſtoff mit ſich verbunden, den man durch eine ſtärkere Säure, welche ſich ſtatt ſeiner mit dem oxydirten Gerbſtoff vereinigt, abſcheiden kann.

Künſtlicher Gerbſtoff wird durch Einwirkung von Schwefelſäure oder Salpeterſäure auf eine große Menge organiſcher Stoffe gebildet und nähert ſich dem natürlichen durch ſeine Auflöslichkeit in Waſſer, ſo wie durch das Vermögen, den thieriſchen Leim und viele Salzauflöſungen zu fällen. Hatchett unterſcheidet 3 Varietäten oder Rubriken deſſelben, nemlich: 1) künſtlicher Gerbſtoff, durch Behandlung kohliger Körper vegetabiliſchen oder thieriſchen Urſprungs mit Salpeterſäure dargeſtellt; 2) durch Abziehen von Salpeterſäure über gemeines Harz, Indig, Drachenblut und überhaupt nicht verkohlte Körper und 3) durch Digeſtion von harzartigen Subſtanzen, Kampher u. ſ. w. mit Schwefelſäure und durch Ausziehen mit Alkohol erhalten. Alle dieſe künſtlich dargeſtellten Gerbſtoffarten ſind jedoch nach Büchner (am angeführten Ort S. 188) nichts anderes, als Verbindungen eigenthümlicher Harze mit Säuren, welche durch Waſſer und Alkohol nicht zerlegt werden, wohl aber durch jede Baſe in

Digitized by Google

beſondere Verbindungen zerfallen, indem dieſe die Säuren anziehen und das Harz ausſcheiden.

Die gewöhnliche Tinte, deren man ſich zum Schreiben bedient, enthält zum Hauptbeſtandtheil gallusſaures und gerbſtoffſaures Eiſenoxyd, welche durch Zuſatz eines gummöſen Körpers im Waſſer in fein zertheiltem Zuſtande ſchwebend erhalten werden. Dieſe Verbindungen entſtehen, indem man den wäſſerigen Galläpfelauszug, worin Gallusſäure und Gerbſtoff zugleich enthalten ſind, mit einem Eiſenſalz verſetzt, in welchem entweder das Eiſen ſchon im höchſten Oxydationszuſtande vorhanden iſt, oder durch den Zutritt der Luft darein von ſelbſt verſetzt wird. Gewöhnlich wählt man hiezu den künſtlichen Eiſenvitriol, daher die Tinte auch immer Schwefelſäure enthalten wird, indem dieſe, aus ihrer Verbindung mit dem Oxyde durch die Gallusſäure und den Gerbſtoff getrennt, in der Flüſſigkeit zurückbleibt. Beide Eiſenſalze, das gallusſaure und das gerbſaure Eiſenoxyd, beſitzen eine ſchwarzblaue, faſt ſchwarze Farbe und würden ſich, da ſie im Waſſer unlöslich ſind (das gallusſaure Eiſen iſt jedoch etwas auflöslich), als Niederſchläge abſcheiden, wenn ſie nicht durch Zuſatz von Gummi ſchwebend erhalten würden. Außerdem bekommt die Tinte auch wohl noch andere Zuſätze, die aber nicht weſentlich zu ihrer Zuſammenſetzung gehören. So gibt ihr ein Zuſatz von Zucker eine größere Flüſſigkeit, Blauholz, welches man vorher mit Waſſer abkocht und dann die Abkochung zur Ausziehung der Galläpfel verwendet, macht ihre Farbe tiefer und ein Zuſatz von Kupfervitriol (welcher letzterer ohnehin ſtets in veränderlicher Menge dem Eiſenvitriol beigemengt iſt) trägt zur größern Intenſität der Schwärze bei. Als Ausziehungsmittel der Gallusſäure und des Gerbſtoffs wendet man am beſten Waſſer an; manche empfehlen hiezu auch Bier, welches zwar einen Theil Gummi erſetzt, dafür aber den Nachtheil hat, daß die Tinte leicht zu dick, zu langſam trocknend und mehr zum Schimmeln geneigt wird. Zuſatz einer Säure, welche ſowohl das gallusſaure, als das gerbſaure Eiſenoxyd auflöſen würde, muß daher der Schwärze der Tinte Eintrag thun; doch iſt ein Zuſatz von Eſſig zur Tinte deshalb von Nutzen, weil er das Schimmeln derſelben verhindert. Doch ſollen die mit ſolcher Tinte gemachten Schriftzüge weit früher gelb werden, auch nie ſo ſchwarz ausfallen, als die der mit Waſſer bereiteten Tinte. Da die Galläpfel die größte Menge Gerbſtoff enthalten, der mit der Zeit zum Theil in Gallusſäure überzugehen ſcheint, ſo empfehlen ſich dieſe vorzugsweiſe zur Bereitung der Tinte. Auch die ſogenannten Knoppern oder Aleppoboppen laſſen ſich anwenden und geben eine ſchöne, aber etwas bläſſere und ſchleimigere Tinte. Der aus Oſtindien ſtammende Mangoſamen von Mangifera indica iſt ſeines großen Reichthums an Gallusſäure wegen ebenfalls zur Bereitung der Tinte ſehr geſchickt. Dann können noch die Stelle der Galläpfel mit mehr oder weniger günſtigem Erfolg verſchiedene andere gerbſtoffhaltige Pflanzentheile vertreten, z. B. die Wurzel von Nymphaea alba, die eine feine bläulichſchwarze Tinte gibt, welche keinen Bodenſatz abſetzt, die Tormentillwurzel, die Erlenzäpfchen, die Eichenrinde, Granatäpfelſchalen u. a. m.

Digitized by Google

Vor der Anwendung müssen diese Substanzen gestoßen oder sonst verkleinert werden. Doch ist es gut, sie nicht zu fein zu stoßen, da sonst zu viele Theile in der Flüssigkeit schwebend bleiben und die Tinte dick und breiartig machen. Nach einer Bemerkung von Büchner können viele Galläpfelsurrogate für Tintenbereitung dadurch verbessert werden, daß man aus ihrem Auszuge den Extractivstoff, der ein unnützer Bestandtheil ist, durch Bleiessig fällt. — Von den Eisensalzen wendet man, wie schon gesagt worden, immer nur den Eisenvitriol an. Da aber in diesem Salz das Eisen als Orydul enthalten ist, so gibt es anfangs nur eine weißlichviolette Tinte, welche jedoch von selbst mit der Zeit schwarz wird, durch Anziehung von Sauerstoff aus der Luft, sowohl auf Papier, als in offenen Gefäßen. Orydirt man jedoch das Orydul im Eisenvitriol vor der Anwendung höher durch Zusatz von Salpetersäure, (s. 1. B. S. 243) so erhält man gleich anfangs eine vollkommen schwarze Tinte. Indessen fand Waltl, als er käufliches salzsaures und schwefelsaures Eisenoxyd mit einem Galläpfeldecoct vermischte, daß zwar die Tinte die schönste dunkelblauschwarze Farbe erhielt, allein schon nach Verlauf einiger Stunden wurde die Schrift sehr blaß und war nicht einmal so schön, wie die gewöhnliche Tinte. Salpetersaures Eisenoxyd, welches sogleich ganz schwarze Tinte gibt, würde sich sehr gut zur Darstellung der Tinte eignen, wenn der höhere Preis desselben kein Hinderniß wäre. — Als verdickender Körper, der das Niederfallen des gallussauren und gerbsauren Oxyds verhindern soll, empfiehlt sich besonders arabisches Gummi, und zwar lassen sich die geringern Sorten desselben recht gut dazu benutzen. Ohne diesen Zusatz würde auch die Tinte auf dem Papier fließen, durchschlagen und nach dem Trocknen keinen Glanz zeigen. Zu viel Gummi macht indessen die Tinte zu dick; sie fließt dann nicht aus der Feder und trocknet schwerer. Statt des arabischen Gummis kann man auch nach dem Vorschlag von Schumann (B. Rep. XLIX. S. 286) Dextrin (s. Amylum) mit Vortheil anwenden, von dem der Zentner auf 20 fl. kommt, während Gummi arabicum in sort. zu 56 fl. angekauft werden muß. Ein übler Umstand bei der Tinte ist der, daß sie so leicht zum Schimmeln geneigt ist. Kochsalz oder Queckſilbersublimat, zur Tinte gesetzt, sollen dasselbe verhüten; allein ersteres zeigt wenig Wirkung in dieser Beziehung, und das Queckſilbersalz eignet sich seiner giftigen Eigenschaften wegen nicht zur Anwendung. Am wirksamsten zur Verhütung des Schimmelns zeigt sich das rothe Queckſilberoxyd, von welchem man nur sehr wenig der Tinte zuzusetzen hat. Auch wenn man in schon verschimmelte Tinte nach Hinschieben der Schimmeldecke auf die Seite ganz wenig des rothen Präcipitats bringt, sieht man den Schimmel allmählich ganz und gar verschwinden.

Die Zubereitung der Tinte kann durch Aufguß, durch Kochen und mit Hülfe des Alterns geschehen. Bei ersterem Verfahren übergießt man die gerulverten Galläpfel mit Wasser und läßt dieses an einem warmen Ort geraume Zeit darüber stehen, bis alles Auflösliche ausgezogen ist. In dem Auszug löst man dann das Gummi und später den Eisenvitriol auf. —

Digitized by Google

Vortheilhafter ist jedoch das Aufkochen der Galläpfel oder der andern gallusſ. und gerbstoffhaltigen Körper mit Wasser, bis alles Auflösliche aufgenommen ist. Die Abkochung wird dann kolirt und die übrigen Ingredienzien werden in der noch heißen Flüssigkeit aufgelöst. — Da der Galläpfelaufguß, in einem leicht bedeckten Gefäß einige Wochen lang sich selbst überlassen, Schimmel bildet und zugleich eine beträchtliche Menge (neuerzeugte) Gallusäure fallen läßt, so erhält man ebenfalls eine gute Tinte, wenn man den Galläpfelauszug in flachen Gefäßen längere Zeit an der Luft stehen läßt, den entstehenden Schimmel von Zeit zu Zeit bei Seite schiebt, dann die eingetrocknete Masse mit kochendem Wasser auszieht und in dem Auszug den Eisenvitriol und das Gummi auflöst. — Waltl (B. Rep. 33 S. 227) gibt nun, nachdem er sich überzeugt hatte, daß auf 1 Maas (3 Medizinalpfund) ¼ Pfund schwarze Galläpfel hinreichend sind, folgende Vorschrift zur Bereitung einer guten Tinte: Man siedet das Galläpfelpulver mit etwa 5 Quart Wasser so lange, bis der erzeugte starke Schaum auf der Oberfläche verschwunden und das Decoct ziemlich klar ist, wozu ¾ Stunden hinreichen; den Zeitpunkt der Schaumbildung darf man nicht übersehen, weil das Decoct leicht übersteigt. Ist es erkaltet, so wird es behutsam vom Satze abgegossen und dieser als unnütz weggeworfen. Zu dem Decoct wird nun ¼ der angewendeten Galläpfel gestoßener Eisenvitriol zugesetzt und öfters umgerührt. Die Auflösung geht ziemlich schnell vor sich; das schwefelsaure Eisen wird von der Gallusäure und dem Gerbstoff des Decocts zersetzt, und gallussaures nebst gerbsaurem Eisensalz gebildet. Das gallussaure Eisen wird theils aufgelöst, theils bleibt es in der Flüssigkeit schweben; das gerbsaure Eisen scheidet sich aber größtentheils als Niederschlag ab und bildet den sogenannten Tintensatz. Einen Zusatz von Gummi fand Waltl unnöthig, da das Galläpfeldecoct an sich schon schleimig genug ist; bereitet man aber die Tinte blos durch heißen Aufguß, so muß derselben etwas Gummi und Essig zugesetzt werden. Nach Westrumb wird eine sehr gute Tinte erhalten, wenn man 8 Unzen Galläpfel und 4 Unzen Campecheholz mit 12 Pfund Wasser bis zur Hälfte einsieden läßt, dann die Flüssigkeit durch ein Haarsieb gießt und darin 5 Unzen Eisenvitriol, 3 Unzen arabisches Gummi und 1 Unze Zucker auflöst. — Aus Mangosamen erhält man nach Avequin eine Tinte, die der mit Galläpfeln bereiteten in nichts nachsteht, wenn man 4 Unzen Mangosamenpulver nebst 4 Unzen geraspeltem Campecheholz 24 Stunden lang mit 3 Pfund Wasser bei 40° digeriren läßt, den Auszug durch Leinwand seiht, den Rückstand auspreßt und darin nach dem Absetzen 1½ Unzen arabisches Gummi und 1½ Unzen Eisenvitriol auflöst. — Wolf (Buchn. Rep. 49. S. 284) stellte eine wohlfeile Tinte aus gröblich gepulverter Eichenrinde dar. Man kocht 8 Unzen derselben (die glatte Rinde junger Eichenbäumchen verdient vor der rissigen Rinde älterer Bäume den Vorzug) mit 32 Unzen Regenwasser bis zur Hälfte ein, seiht die Flüssigkeit durch, fügt derselben 2 Unzen arabisches Gummi, dann, wenn dieß aufgelöst ist, 3 Unzen Eisenvitriol, 2 Drachmen Kupfervitriol und eben so

Digitized by Google

viel Salmiak hinzu. Was übrigens die Verhältniſſe der zur Tintenbereitung dienenden Ingredienzien anbelangt, ſo läßt ſich darüber keine conſtante Regel geben, da der Gehalt der Galläpfel, ſo wie der andern adſtringirenden Stoffe an Gallusſäure und Gerbſtoff ſelbſt veränderlich iſt. Leuchs gibt daher den Rath, daß man den Galläpfelaufguß (oder den Aufguß von andern gallusſäure- und gerbſtoffhaltigen Stoffen) und die Eiſenſalzlöſung jedes beſonders bereite und dann ſo viel zuſammenmiſche, bis eine gehörig ſchwarze Farbe entſtehe, oder daß man zu der auf gewöhnliche Art bereiteten Tinte, welche nicht die erforderliche Schwärze beſitze, entweder noch etwas Eiſenauflöſung oder Galläpfelauszug zuſetze.

Eine gute Tinte muß eine dunkelſchwarze Farbe beſitzen (die Farbe derſelben iſt aber eigentlich dunkelblau, wie man leicht ſieht, wenn man in ein Gläschen voll Waſſer einige Tropfen davon gibt, wodurch eine violette Farbe entſteht), die ſich durch Reiben nicht verwiſchen oder auslöſchen läßt und ſich mit der Zeit nicht verändert. Hat man zu viel Vitriol genommen, ſo werden die Schriftzüge mit der Zeit gelb, weil nicht alles Eiſenoxyd in gallus- und gerbſaures Salz verändert werden kann und ein Theil des Vitriols unzerlegt in der Tinte bleibt. Sie muß ferner die Fähigkeit beſitzen, bald zu trocknen, ſich auf dem Papier feſtzuſetzen, aber nicht zu tief einzudringen, und leicht und gleichförmig aus der Feder zu fließen. Das Trocknen der Tinte erfolgt um ſo ſchneller, je weniger man Gummi und Zucker genommen hat. Das Feſtſetzen und Eindringen auf dem Papier beruht theils auf der capillaren Anziehung des Papiers gegen die Tinte, theils auf der Verwandſchaft der farbigen Eiſenoxydverbindung zur Holzfaſer, aus der das Papier beſteht. Das zu tiefe Eindringen und Fließen der Tinte wird durch das Leimen des Papiers und den Zuſatz von Gummi und Zucker zur Tinte verhindert. Verblichene Schrift kann man durch Überſtreichung mit einer Galläpfel- oder einer Eiſenvitriolauflöſung wieder lesbar machen. Die hydrothionſauren Schwefelalkalien ſind ebenfalls ſehr wirkſam, verblaßte Tinte wieder herzuſtellen; die Farbe, welche ſie den Schriftzügen ertheilen, iſt grünlichſchwarz oder bräunlichroth. Die gewöhnliche Tinte dringt zwar in das Papier ein, kann aber durch Säuren und vorzüglich durch Chlor entweder ganz weggenommen oder ſo entfärbt werden, daß die Züge nicht mehr zu erkennen ſind. Hat die Tinte einen Zuſatz von Campecheholzdecoct erhalten, ſo bleibt, wenn man damit auf Papier einen Fleck macht, ihn trocknen läßt und dann mit Sauerkleeſalz behandelt, ein rother Fleck zurück. Da die Zerſtörbarkeit der Tinte leicht zur Verfälſchung wichtiger Dokumente gemißbraucht werden kann, ſo war man ſchon früher darauf bedacht, eine Tinte zu bereiten, die unvertilgbar iſt. Das Pigment, deſſen ſich die Alten ſtatt der Tinte bedienten, beſtand aus äußerſt fein zertheilter Kohle, und ihr allein hat man es zu verdanken, daß die in Herculanum gefundenen Schriften noch jetzt lesbar ſind; dieſe Tinte beſitzt jedoch den Nachtheil, daß man die Schriftzüge abreiben kann. Lewis empfiehlt, um der gemeinen Tinte dieſelben Vorzüge zu verſchaffen, ihr ſo viel feingepulverte Holzkohle zuzu-

Digitized by Google

setzen, als sich in ihr schwebend erhalten kann. Braconnot gibt folgende Anweisung zur Bereitung einer sehr dauerhaften, schwer zerstörbaren Tinte. 20 Grammen guter Pottasche werden in kochendem Wasser gelöst und mit 10 Gram. gehörig zerkleinerter Lederabfälle (oder einer andern passenden animalischen Substanz) und 5 Gram. Schwefelblumen in einem gußeisernen Gefäße bis zur Trockne eingekocht, dann unter beständigem Umrühren stärker und so lange erhitzt, bis die Masse sich erweicht, wobei indeß Entzündung derselben sorgfältig zu vermeiden ist. Nach allmähligem vorsichtigem Hinzufügen einer angemessenen Menge Wassers wird die sehr dunkelfarbige Flüssigkeit durch ein nicht dichtes Tuch geseiht und in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt, in welchen sie sich sehr gut hält, wenn man nur nicht versäumt, das Gefäß jederzeit möglichst verschlossen zu halten. Diese Flüssigkeit fließt nicht nur besser, als die gewöhnliche Tinte, und belästigt die Feder nicht durch darin schwebende pulverige Körper, sondern widersteht auch lange den kräftigsten chemischen Agentien. — Nach Westrumb erhält man eine unzerstörbare Tinte, wenn man eine Unze Fernambuck und 3 Unzen Galläpfel mit 46 Unzen Wasser so lange kocht, bis nur 32 Unzen übrig bleiben, die noch warme Auflösung auf eine Mischung aus einer halben Unze Eisenvitriol, 2 Drachmen arabischem Gummi und eben so viel Zucker gießt. Nachdem die Auflösung vollständig erfolgt ist, setzt man noch 1½ Unzen fein zerriebenen Indigo und 6 Drachmen Lampenschwarz, die mit einer Unze Alkohol verdünnt worden, hinzu. Auch bedient man sich zu gleichem Zweck einer Auflösung des Indigo in Vitriolöl, welche man mit gewöhnlicher Tinte vermischt. Die mit letzterer Tinte geschriebene Schrift widersteht zwar allerdings den meisten Säuren, verschwindet aber in kurzer Zeit fast gänzlich durch bloßes mehrmaliges Benetzen mit starkem Chlorwasser. Übrigens zersetzt auch die Indigauflösung in kurzer Zeit die beigemischte Tinte, und es bleibt bloß eine wässerige blaue Flüssigkeit übrig. Eine mit Kienruß versetzte Tinte läßt sich freilich nicht durch bloßes Annetzen mit Säuren vertilgen; streicht man aber über die vorher mit einer Säure benetzte Stelle nur ganz leicht mit einem nassen Malerpinsel hin und her, so wird man bald sehen, daß der nur oberflächlich liegende Kienruß sich ohne Verletzung des Papiers auf diese Art mit der nöthigen Menge Wasser gänzlich abwischen läßt, wobei nun die Schrift gänzlich verschwindet. Die mit gepulvertem Indig gemengte Tinte hat denselben Fehler der vorhergehenden; das oberflächlich anklebende Indigpulver der Schrift läßt sich, so wie der Kienruß, abwaschen, und die etwa zurückbleibende Spur verschwindet durch Chlor vollends gänzlich. Eben so wenig verdient die von Basse empfohlene Tinte, aus geschlemmtem Braunstein mit einer Abkochung von Campecheholz dargestellt, eine Empfehlung, da der mechanisch an dem Papier klebende Braunstein sich vermittelst bloßen Wassers durch den Pinsel abwaschen läßt. — Wetterstedt bedient sich einer auf folgende Weise bereiteten unverlöschlichen Tinte, die man auch zur Bezeichnung der Bankzettel in Stockholm anwendet. Chinesische Tusche von der besten Sorte wird mit Wasser eingerührt, bis

letzteres davon vollständig schwarz geworden ist; dann aber die schwarze Flüssigkeit tropfenweise und so lange mit Salzsäure versetzt, bis sie einen gewissen sauren, jedoch durchaus nicht scharfen Geschmack angenommen hat. Die Säure ist hierbei theils dadurch nützlich, daß sie den Leim vor Fäulniß schützt, theils dadurch, daß sie die Tinte so in das Papier eindringen läßt, daß keine Ausziehung der Schrift mehr möglich ist. Während des Trocknens der Schrift nemlich schwellt die sich concentrirende Säure die Fibern des Papiers an, und gibt hierdurch der schwarzen Flüssigkeit Gelegenheit, einzudringen. Nach Abdunsten der Säure ziehen sich die Papierfibern wieder zusammen und umschließen die eingedrungene Kohle, die sich nun ohne gleichzeitige Zerstörung des Papiers nicht mehr vollständig wegwaschen läßt. Ein großer Theil der Kohle, welche auf der Oberfläche zurückbleibt und die Schrift tief schwarz macht, kann zwar noch weggewaschen werden; indeß dasjenige, was im Papier selbst sitzt, und was noch hinlänglich ist, um sich deutlich lesen zu lassen, ist nicht zu entfernen. Auch die Commission französischer Chemiker, welche sich mit Auffindung einer unzerstörbaren Tinte beschäftigte, räth hierzu den Gebrauch chinesischer Tusche an, die man entweder mit schwach salzsaurem Wasser, oder einer sauren essigsauren Manganlösung anreibt, in welchem letztern Fall die Schrift nachher noch mit Ammoniak zu behandeln ist. Sie erwähnen aber selbst, daß auch diese Tinten, wenn man sie in flüssigem Zustande aufbewahren will, ihren Farbstoff bald absetzen, so daß man sie vor jedesmaligem Gebrauch umschütteln muß und in nicht zu großem Vorrathe bereiten darf. Übrigens vermag die mit einer solchen Tinte geschriebene Schrift durch keine bekannten Reagentien vom Papier weggebracht zu werden. Die Vorschrift zu diesen Tinten ist folgende: 1) Man reibe die chinesische Tusche mit Salzsäure an, die bis zu 1,010 sp. G., oder wenn das Papier wenig geleimt ist, bis zu 1,007 sp. G. verdünnt ist. 4 bis 5 Grammen Tusche auf 1 Litre Flüssigkeit sind hinreichend, eine Tinte von guter Schwärze zu geben. Die Besorgniß anlangend, daß die Säure dieser Tinte dem Papier nachtheilig seyn könnte, so bemerkt die Commission, daß, da die freie Schwefelsäure der gewöhnlichen Tinte dem Papier nichts schade, dieß um so weniger von der flüchtigern Salzsäure zu befürchten sey; daß ferner der in jedem Papier vorhandene kohlensaure Kalk zu ihrer Sättigung beitragen müsse; endlich daß zweijährige Erfahrungen, noch dazu mit 4 bis 5mal so großer Concentration der Salzsäure, als oben angegeben, ihr gezeigt hätten, daß wirklich das Papier hierbei nicht leide. 2) Man reibe die chinesische Tusche mit einer Auflösung von essigsaurem Mangan von 1,074 sp. G. an, zu welcher man ¼ ihres Volums Essigsäure von solcher Stärke, daß 100 Theile derselben ungefähr 160 Th. krystallisirtes kohlensaures Natrum sättigen, gesetzt hat. Die damit geschriebene Schrift setzt man dann noch den Dämpfen von Ammoniakflüssigkeit aus (Annal. de Ch. et de Ph. XLVIII. S. 5). Auch Murray gibt eine Vorschrift zu einer Tinte, die allen Reagentien widerstehen soll. Man mische ½ Loth Silberauflösung, 2 Loth salpetersaure Eisenauflösung,

Digitized by Google

½ Loth blausaure Ammoniakauflösung, 1 Loth Galläpfeltinktur (wahrscheinlich sämmtlich in conc. Zustande). In dieser Mischung löse man etwas arabisches Gummi auf und färbe sie mit Tusch schwarz. — Endlich hat Dumoulin ein Patent auf folgende Tinte erhalten, die der Luft, dem kochenden Wasser, dem Chlor, der concentrirten Salpetersäure, der verdünnten Schwefelsäure, der Kleesäure, dem Kali widerstehen soll. — Man löse 1 Unze reines einfach kohlensaures Natrum in 10 Pfund kochendem Wasser auf, füge 4 Unzen Harz und ungefähr 8 Pfund in Stücken zerschnittenes Wachs hinzu, und rühre um, bis Alles aufgelöst ist. 30 Unzen dieser seifenartigen Masse löse man in 30 Pfund kochendem filtrirtem Wasser auf, füge 2 Pfund Gummilack und 1½ Unze Hausenblase mit 1 Unze Kochsalz hinzu (Hausenblase und Kochsalz können durch eine gleiche Quantität arabisches Gummi ersetzt werden). Der Gummilack löst sich sehr gut auf in dieser Flüssigkeit, und sollte letztere hierzu nicht alkalisch genug seyn, so füge man noch einige Drachmen kohlensaures Natrum hinzu, um die Lösung zu beschleunigen. Die so erhaltene Flüssigkeit bildet die Basis der Tinte. Um sie schwarz zu machen, nimmt man 1 Pfund Weinrebenschwarz, 3 Unzen thierische Kohle aus Wolle oder Thierleim bereitet, 1½ Unzen Zuckerkohle und pulverisirt diese Kohlen zusammen mit ein wenig Indigo, um der Tinte ein bläuliches Ansehen zu geben. Das zu unfühlbarem Pulver zerriebene Gemenge wird in die Flüssigkeit eingerührt, und diese decantirt, wenn sie hinreichend damit geschwängert ist. Die Tinte fällt um so schöner aus, je feiner die Kohle zerrieben worden ist. — Die zum Zeichnen der Wäsche aus Höllenstein bereitete unauslöschliche Tinte ist im 1. B. S. 166 beschrieben worden. Um die mit dieser Tinte in Wäsche gemachten Zeichen auszubringen, soll man nach Liebig die beschriebene Stelle sorgfältig mit Seife und Alkali waschen, sie dann in schwaches Chlorwasser legen und mit Ammoniak benetzen, bis man durch das Licht keine Färbung mehr bemerkt.

Farbige Tinten lassen sich mit jedem farbigen Körper, wenn man ihn in Wasser oder einer andern Flüssigkeit auflöst, oder ihn mittelst eines klebrigen Körpers in derselben schwebend zu erhalten sucht, darstellen.

Rothe Tinte wird von vorzüglich guter Qualität erhalten, wenn man ächten Carmin mit Ammoniakflüssigkeit digerirt, oder statt des Carmins sich des Cochenillpulvers bedient, welches wohlfeiler ist. Allein der letztere Auszug wird nach Buchner's Bemerkung (Repert. 33 S. 232) beim öfteren Öffnen des Glases bald faulig stinkend, weil sich aus der Cochenille nicht blos Carminium, sondern auch eine eiweißartige thierische Substanz im Ammoniak auflöst. Es ist daher besser, Florentinerlack mit Ammoniakflüssigkeit auszuziehen, welcher Auszug dem Stinkendwerden nicht sehr unterworfen ist. Eine sehr wohlfeile und haltbare rothe Tinte von vortrefflicher Farbe erhält man, wenn man ein gesättigtes und filtrirtes Fernambuckdecoct mit Zinnsalz (Zinnchlorür) versetzt. Hier entsteht eine Verbindung des Oxyduls mit dem Farbstoff und bildet einen feinen Niederschlag, der hier das färbende Princip ausmacht. Man muß jedoch der Tinte etwas Gummi

Digitized by Google

zuſetzen und ſie während des Gebrauchs bisweilen aufſchütteln. Eine minder ſchöne, aber dennoch ſehr brauchbare rothe Tinte wird erhalten, wenn man 4 Loth Fernambuck, 2 Loth Alaun, 6 Quintl. arabiſches Gummi, 2 Loth Kochſalz mit 1 Maas Bier und 8 Unzen Eſſig ſo lange in einem irdenen Hafen kochen läßt, bis die Abkochung eine ſchöne rothe Farbe zeigt.

Blaue Tinte wird von guter Beſchaffenheit erhalten, wenn man guten Indigo fein pulveriſirt und durch Kochen in ſtarker Ätzlauge auflöſt; jedoch muß man dazu etwas weniges Lakmus zuſetzen, weil die Auflöſung des Indigo in Lauge für ſich ungefärbt iſt und die ſchöne blaue Farbe erſt an der Luft erſcheint. Die mit Gummi verſetzte und mit Alaunerde oder Kreide neutraliſirte Auflöſung des Indig in Vitriolöl iſt nichts weniger, als dauerhaft, da durch Einwirkung des zugeſetzten Gummi und Zucker auf die Schwefelſäure Schwefelwaſſerſtoff entſteht, wovon der Indig desoxydirt und aus der Auflöſung gefällt wird. Duflos empfiehlt zur blauen Tinte das ſogenannte baſiſche oder löslíche Berlinerblau anzuwenden, indem man 2—3 Drachmen deſſelben ohne weitern Zuſatz in 4 Unzen deſtill. Waſſer durch Reiben in einem Serpentinmörſer auflöſt. Man kann auch 1 Theil des gewöhnlichen guten Pariſerblaus in 2 Th. verdünnter Salzſäure auflöſen und der noch mit Waſſer verdünnten Auflöſung etwas Gummi zuſetzen.

Grüne Tinte. Man löſe fein zerriebenes kryſtalliſirtes eſſigſaures Kupferoxyd in Ätzammoniakflüſſigkeit auf, von welcher letztern man gerade ſo viel anwendet, als zur Auflöſung des Kupferſalzes erforderlich iſt. Dieſe Tinte geht zwar blau aus der Feder; allein da ſich das Ammoniak bald verflüchtigt, ſo nehmen die Schriftzüge dann eine ſchöne grüne Farbe an. Durch Erwärmen werden dieſelben ſchwarz, weil das Kupferoxyd ſein Hydratwaſſer verliert. — Duflos gibt zur Bereitung der grünen Tinte folgende Vorſchrift: 132 Th. chromſaures Kali werden in einem Glaskolben mit einer Miſchung aus 76 Schwefelſäure und 228 Waſſer übergoſſen, etwas erwärmt und mit größter Vorſicht, um zu ſtarke Erhitzung zu vermeiden, eine Miſchung aus 122 Schwefelſäure und 46 abſolutem Alkohol zugeſetzt. Während der letzten Zumiſchung geht die Farbe der Flüſſigkeit nach und nach aus dem Hochgelben in das Braungelbe, Grünlichgelbe und endlich ins Dunkelgrüne über, welches durch eine noch einige Zeit fortgeſetzte künſtliche Erwärmung im Sandbade oder auch über freiem Kohlenfeuer noch ſchöner erhalten wird. — Man kann auch eine grüne Tinte durch Vermiſchen einer blauen Tinte mit einer gelben darſtellen, oder man gebrauche den Saft des Springkrauts, des Hollers oder Hollunderblätter mit Alaun und Gummi. Allein alle dieſe aus Pflanzenſäften gewonnene Tinte verliert die Farbe ſehr bald.

Gelbe Tinte. Man kocht 4 Unzen geſtoßene Avignonkörner mit ½ Unze Alaun und einem Pfund Waſſer eine Stunde lang; hierauf wird die Flüſſigkeit filtrirt und 1 Drachme arabiſches Gummi darin aufgelöſt. Man kann auch ſtatt der Avignonkörner (nur in weit geringerer Menge) den Safran anwenden. Auch das Gummigutt dient zur Bereitung einer gelben

Digitized by Google

Tinte; die Auflösung oder eigentlich Emulsion desselben hat aber den Fehler, daß sie nicht gut aus der Feder fließt. Das Gelbholz, die amerikanische Eichenrinde und die Kurkuma ist aber zur Bereitung der gelben Tinte untauglich. Waltl fand, daß ein gesättigtes Decoct vom Kraute der Datisca cannabina, mit wenig Kali versetzt, alle Eigenschaften einer dauerhaften gelben Tinte besitzt. Duflos gibt folgende Vorschrift zu einer schönen gelben Tinte: Man mische zu einer Auflösung von 10 Theilen krystallisirtem chromsauren Kali in 30 Wasser 24 Th. Vitriolöl, wodurch eine schöne dunkelsafrangelbe Auflösung von saurem chromsaurem und schwefelsaurem Kali entsteht, welche die verlangte Tinte darstellt.

Sympathetische Tinten nennt man solche Flüssigkeiten, welche, wenn man mit ihnen schreibt, auf dem Papier keine bemerkbare Spur zurücklassen, wo aber die Schriftzüge zum Vorschein kommen, wenn man irgend ein chemisches Agens, welches nach Verschiedenheit der sympathetischen Tinte verschieden seyn wird, anwendet. Diese Tinten dienen zu Geheimschriften, indem man ein reines Papier, ein Stück Holz, ein Tuch oder jeden andern Körper mit ihnen beschreibt, oder die Schrift zwischen die leeren Stellen eines wie gewöhnlich beschriebenen Papiers anbringt. Die schon den Römern bekannte Geheimschrift bestand darin, mit Gummiwasser, zu dem etwas Zucker gesetzt wurde, oder mit andern klebrigen Säften zu schreiben, die Schriftzüge dann, wenn sie sichtbar werden sollten, mit Asche, Ruß, Kohlenstaub zu bestreuen, die an den klebrigen Stellen hängen bleiben. — Daß die Auflösung des Kobalts in Königswasser eine schöne sympathetische Tinte darstellt, ist schon Seite 27 erwähnt worden. — Salpetersaure Wismuthlösung gibt auf Papier ungefärbte Züge, die aber sichtbar werden, wenn man das Papier unter Wasser taucht. Schreibt man mit einer Bleizuckerlösung auf Papier und setzt die Züge den Dämpfen des Schwefelammoniums aus, so erscheinen sie schwarz. — So kann man auch mit Galläpfelaufguß oder blausaurem Eisenkali auf Papier schreiben und die Schriftzüge, wenn sie sichtbar werden sollen, mit einer Eisenauflösung überstreichen. Die mit Galläpfelaufguß gemachten Züge werden schwarz, die mit der Auflösung des blausauren Salzes gemachten blau.

Tincturae. Tinkturen.

Tinkturen sind flüssige Präparate, die durch Extrahiren vegetabilischer Substanzen, seltener thierischer Stoffe, mit mehr oder weniger verdünntem Alkohol, ätherhaltigem Alkohol oder in Alkohol aufgelöstem Ammoniak bereitet werden. Die auszuziehende Substanz wird im verkleinerten Zustande mit der vorgeschriebenen Menge des Ausziehungsmittels einige Tage lang in verschlossenen Gefäßen bei angegebener Temperatur unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen, hierauf die Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand gepreßt und alles Flüssige filtrirt. Vormals rechnete man blos die angenehm hell- oder goldgelb, roth oder lichtbräunlich gefärbten durchsichtigen

Digitized by Google

Auszüge, worin man nur einzelne, vom Auflösungsmittel leicht ausziehbare Stoffe der ausgezogenen Substanz annahm, zu den Tinkturen und nannte dagegen die möglichst gesättigten und daher dunkelfarbigern, aber doch klaren geistigen Auszüge, von denen man voraussetzte, daß sie alle wirksamen Theile des Körpers, wovon sie den Namen führten, enthielten, Essenzen (Essentiae). Von beiden unterschied man die aus zusammengesetztern Gemengen bereiteten, gewöhnlich etwas dickflüssigern, schwarzbraunen, auch meistens undurchsichtigen Auszüge durch die Benennung Elixire (Elixiria). Eine recht starke, concentrirte Tinktur oder Essenz oder auch wohl einen mehrmals über Pflanzenstoffe abgezogenen Alkohol bezeichneten unsere Vorfahren durch die nunmehr veraltete Benennung Quintessenz (Quinta essentia). — Wird nur ein einziger Stoff der Wirkung des Auflösungsmittels ausgesetzt, so nennt man diese Ausziehung eine einfache Tinktur (Tinctura simplex); werden im Gegentheil mehrere Körper von einem gemeinschaftlichen Auflösungsmittel ausgezogen, so nennt man die erhaltene Flüssigkeit eine zusammengesetzte Tinktur (Tinctura composita). Zur Beförderung des Ausziehens werden öfters ein kohlensaures Alkali oder andere Salze zugesetzt, wovon jedoch ersteres bei der Extraction mit starkem Alkohol nichts nützen kann, da solches nicht darin löslich ist; überhaupt aber sind dergleichen salzige Zusätze, wenn sie die Pharmacopöe nicht ausdrücklich vorschreibt, gänzlich zu vermeiden. — Bei Bereitung der Tinkturen hat man vornemlich folgende allgemeine Regeln zu beobachten: Die gehörig getrockneten Substanzen werden, die weichern, als Kräuter, Blumen, Gummiharze, zerschnitten oder gequetscht, die härtern aber, als Wurzeln, Rinden, Hölzer u. dgl. zu mehr oder weniger feinem Pulver zerstoßen, in einer gläsernen Flasche oder Kolben mit dem Ausziehungsmittel übergossen, die Öffnung des Gefäßes mit einer Blase verwahrt, in die man eine Stecknadel steckt, um der Luft Ausgang zu lassen, und damit recht gut untereinandergeschüttelt. Das Ganze darf das Ausstellungsgefäß nur bis zur Hälfte, höchstens bis auf ¾ anfüllen. Das Verschließen der Digestionsgefäße geschieht jedoch am besten (s. B. Rep. 35 S. 289) so, daß man mit Eiweiß bestrichene Blasen da anwendet, wo man sich eines Alkohols von mehr als 0,50 bedient hat, während man die Blase nur mit einer Harzlösung überzieht, wenn der Alkohol nur 0,50 stark, oder noch schwächer ist (s. 1. B. S. 304). Man setzt das Gefäß mit seinem Inhalt entweder im Sandbade oder in der Nähe eines geheizten Stubenofens einer angemessenen Digerirwärme (von 25—40 R.) eine längere oder kürzere Zeit aus und befördert die Ausziehung durch fleißiges Umschütteln. Erfordert aber die Härte der auszuziehenden Substanz eine stärkere, dem Sieden gleichkommende Hitze, so setzt man dem Kolben einen Helm auf, legt eine Vorlage vor, lutirt die Fugen, gießt die übergegangene Flüssigkeit wieder zurück, schüttelt Alles wohl untereinander und halt dann das Ganze noch kurze Zeit in einer solchen Wärme, wobei nichts weiter übergeht. Ist die Ausziehung gehörig geschehen, so wird, wo es angeht, das Flüssige vom Bodensatz behutsam hell abgegossen. Der

Digitized by Google

Rückstand auf ein leinenes Tuch oder in ein Säckchen geschüttet und unter die Presse gebracht, worauf man sämmtliche Flüssigkeiten vermischt, einige Tage in einer verstopften Flasche zum Absetzen hinstellt, sodann das Klare abgießt und den Rest durch Fließpapier filtrirt. Was die Colatur anbetrifft, so ist das zweckmäßigste, dahin zu trachten, eben so viel von derselben zu erhalten, als man Alkohol angewendet hat, folglich das fehlende durch Flüssigkeit zu ersetzen. In Kräuter und andere Pflanzensubstanzen pflegt sich das Ausziehungsmittel meistens völlig einzuziehen, daher man bei diesen sogleich das Ganze in einen Preßbeutel schüttet, auspreßt und damit, wie oben gedacht ist, verfährt. Die Tinkturen, die aus Kräutern bereitet werden, erlangen eine schöne grüne Farbe, wenn man die sorgfältig getrockneten Kräuter dazu verwendet, die Digestion bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt und 8 Tage dauern läßt. Alle andere Künsteleien, die man vornimmt, um die grüne Farbe zu erzwingen, taugen nicht. Ist das Ausziehungsmittel Äther, Hofmannsliquor oder Ammoniakflüssigkeit, so ist die Ausziehung blos bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Anwendung künstlicher Wärme, vorzunehmen, selbst die Blase nicht einmal mit einer Nadel zu durchstechen, sondern die Ausziehung in einem mit einem Stöpsel versehenen Glas zu veranstalten, der Einfluß von Sonnenstrahlen aber sowohl hier, als bei Bereitung aller andern Tinkturen zu vermeiden, da er Ausscheidungen und Zersetzungen verschiedener Stoffe veranlaßt. Bei Harzen, Gummiharzen, Opium u. dgl. in der Wärme zusammenbackenden Körpern wird das Ausziehen merklich erleichtert, wenn man sie gepulvert vorher mit der Hälfte gewaschenem und wieder getrocknetem Flußsand vermengt; sind aber andere pulverförmige Substanzen zugleich damit auszuziehen vorgeschrieben, so ist dann dieser Zusatz überflüssig. Bei sehr zusammengesetzten Tinkturen, wo schwer ausziehbare Substanzen, Wurzeln, Rinden, Hölzer u. s. w. mit leichter ausziehbaren, als: Harzen, Pflanzensäften ꝛc. untereinander auszuziehen vorgeschrieben sind, müssen erstere erst einige Tage für sich in stärkerer Wärme digerirt, hierauf jene zugeschüttet und nach deren dann bewerkstelligten Lösung dem durchgeseihten Auszug die etwa noch hinzukommenden leicht löslichen Substanzen, Salze, ätherische Öle, Zucker, gebrannter Zucker, Säuren u. s. w. beigemischt werden. Erlaubt es die Menge des Ausziehungsmittels, so kann man die schwer und leichter ausziehbaren Substanzen bei den zusammengesetzten Tinkturen jede für sich ausziehen und die geseihten Auszüge nachher vermischen. — Die wässerigen Tinkturen werden meistens durch Einweichen mit kaltem Wasser oder durch Aufguß mit kochendem Wasser, einige auch durch Abkochen bereitet.

Siller in Petersburg (Pharm. Centr. B. 1837 S. 623) hat vorgeschlagen, die Tinkturen, mit Ausnahme derjenigen, welche bloße Auflösungen von Harzen darstellen, nach der Verdrängungsmethode zu bereiten. Der Apparat kann bei Mengen von 4 bis 6 Pfund ein Scheidetrichter seyn, den man auf eine Glasflasche setzt, seine untere Öffnung von innen mit Baumwolle locker verstopft, hierauf die zu einem Pulver, welches das Mittel

Digitized by Google

zwischen feinem Pulver und sogenanntem Pferdepulver hält, zerstoßene Substanz locker hineinschüttet und nur durch gelindes Rütteln etwas mehr an einander bringt (nur die Pulver sehr holziger Wurzeln und Rinden dürfen fester eingedrückt werden, z. B. Rad. serpent., — pimp., Cort. chin. u. dgl.). Ist die zum Ausziehen dienende Flüssigkeit Alkohol, so thut man wohl, das Pulver vorher mit so viel Alkohol zusammenzureiben, wie nöthig ist, es in einen etwas feuchten, dem Schnupftabak ähnlichen Zustand zu versetzen. Mit der obern Trichteröffnung verbindet man hierauf durch einen luftdicht schließenden Kork eine 2 bis 3 Fuß lange Glasröhre, die sich der Bequemlichkeit wegen oben in einen kleinen Trichter erweitern kann, durch welche man den zur Ausziehung bestimmten Alkohol nach und nach auf das Pulver gießt und ihn so lange durchlaufen läßt, bis die letzte aufgegossene Quantität schon völlig in das Pulver eingesogen ist, worauf man durch die Röhre reines Wasser nachgießt und die durchlaufende Flüssigkeit so lange auffängt, bis die gesammte Menge derselben der verlangten Quantität Tinktur gleich ist. Zu jedem medizinischen Pfund der zu bereitenden Tinktur nimmt man 14 Unzen Alkohol, von der Stärke, wie sie die Pharmak. dazu vorschreibt, diejenige Menge, die etwa zum Befeuchten des Pulvers verbraucht ist, mit eingerechnet. Den letzten Antheil Alkohol, welcher noch in dem Pulver restirt, und der auf jedes Pfund Tinktur zwei Unzen beträgt, verdrängt man so lange durch Nachgießen von Wasser durch die Röhre, bis das Durchfließende keinen Alkohol mehr zeigt. Dergleichen Nachläufe von Tinkturen sammelt man an und destillirt hernach den Alkohol davon ab. — Diese Methode gewährt außer dem Umgehen des Digerirens, Pressens und bei gehöriger Vorsicht auch des Filtrirens noch den Vortheil, daß die erhaltenen Tinkturen den Geruch und Geschmack der ihnen zum Grund liegenden Substanz kräftiger und unveränderter haben, als die auf gewöhnliche Weise bereiteten; ganz besonders gilt dieß auch in Betreff der Farbe, von den aus Kräutern bereiteten, z. B. Tinct. Menthae, Absinthii, Trifolii u. s. w. Endlich ist man im Stande, benöthigten Falls die erforderliche Tinktur in sehr kurzer Zeit (innerhalb weniger Stunden) darzustellen, da hingegen nach der gewöhnlichen Weise dazu eben so viele Tage nöthig sind. — Alle Tinkturen, besonders die reingeistigen, ätherischgeistigen oder sonst sehr flüchtige Mischungstheile enthaltenden müssen in fest verstopften Gläsern aufbewahrt, auch, damit die Stöpsel um so fester auf die Mündungen gehalten, und diese nicht auffallender Staub verunreinigt, mit feuchtem Leder oder Papier verbunden werden.

Die Tinkturen, die nach den mancherlei Ausziehungsmitteln verschiedene Bestandtheile in größerer oder geringerer Menge enthalten, sind daher bald hell-, bald dunkelfarbiger; sie lassen, wenn man das Lösungsmittel durch Abdampfen oder Abziehen entfernt, extractartige Rückstände, die von alkoholischen Auszügen den Namen spirituöse Extracte führen, zurück. Ihre Bestandtheile sind gewöhnlich Harze, Öle, Alkaloide, Gerbstoff u. s. w. Werden diese mit Alkohol bereiteten Tinkturen mit Wasser vermischt, so erleiden sie eine Trübung, und es scheiden sich diejenigen Bestandtheile, die jetzt in dem verdünnten

Digitized by Google

Alkohol unauflöslich sind, wie z. B. die Harze, Öle ꝛc. aus. Ebenso werden die mit Wasser dargestellten Tinkturen durch Zusatz von Alkohol dick und klumpricht, weil diese Stoffe ausscheiden, die wohl in Wasser, aber nicht in verdünntem Alkohol löslich sind. Da manche Tinkturen (z. B. China-, Pomeranzentinktur) als Zahnmittel gebraucht und zu diesem Zweck mit Wasser verdünnt zu werden pflegen, wodurch sie eine unangenehme, trübe Färbung erlangen, so hat Leclerc vorgeschlagen, zu solchen aus 1 Theil der Substanz mit 2 Theilen Alkohol bereiteten Tinkturen ihr gleiches Gewicht warmes Wasser zuzusetzen, die Mischung zum Absetzen 24 Stunden stehen zu lassen und die Flüssigkeit von dem Bodensatz abzufiltriren. Die erhaltenen Tinkturen sind dann nur wenig gefärbt und trüben sich nicht weiter mit Wasser. Daß hierdurch aber auch wirksame Stoffe aus den Tinkturen entfernt werden, ist nicht zu läugnen, und dieses Verfahren kann daher auf solche Tinkturen, die zum innerlichen Gebrauch bestimmt sind, keine Anwendung finden. Die Güte, Ächtheit und Stärke der Tinkturen läßt sich am besten durch Vergleichung mit anerkannt richtig bereiteten Tinkturen ermitteln; auch muß jede Tinktur das ihr zukommende spezifische Gewicht besitzen. Zuweilen wird der Tinktur eine dunklere Farbe mit gebranntem Zucker, Süßholzsaft ꝛc. ertheilt. Dergleichen fremdartige Zusätze würden sich, wenn man eine kleine Portion einer dießfalls verdächtigen Tinktur über der Alkohollampe in einem silbernen Löffel bis auf etwa den vierten Theil verdunsten läßt, ziemlich gut durch den Geruch und Geschmack offenbaren. Bei den Tinkturen, die eine schöne grüne Farbe haben sollen, ist noch zu untersuchen, ob jene Farbe nicht durch Digestion in einem kupfernen Gefäß entstanden sey. Man entdeckt dieß, wenn man den verbrannten Rückstand einer solchen Tinktur mit Ammoniakflüssigkeit digerirt, an der blauen Farbe, die letztere annimmt, so wie auch dadurch, daß ein hineingelegtes blankes Eisen einen Kupferbeschlag erhält. Zuweilen soll die grüne Farbe dadurch erkünstelt werden, daß den Tinkturen eine kleine Portion Indigauflösung zugesetzt wird; die dunkelgelbe Farbe mancher Tinkturen erzeugt nun mit der blauen Farbe des Indigs eine grüne Farbe, und die Tinktur erhält ein schönes Ansehen.

Die bis jetzt gebräuchlichen Tinkturen lassen sich (s. B. Rep. 35 S. 289) in 6 Classen ordnen. Die erste Classe begreift die narkotischen Tinkturen in sich, welche am zweckmäßigsten aus dem Samen dargestellt werden dürften. Man wendet zur Ausziehung Alkohol von 0,50 bis zu 0,85 an und läßt eine Temperatur von 15—40° R. einwirken; ein zweimaliger Auszug scheint bei diesen Tinkturen vortheilhaft zu seyn. Eine Temperatur unter 0° wirkt nachtheilig, da sich einige wirksame Stoffe, wenigstens theilweise, ausscheiden. Zur Darstellung der Opiumtinkturen gibt Simon den Vorschlag, zuerst einer gewissen trocknen Quantität Opium durch Destillation mit Alkohol die flüchtigen Antheile zu entziehen, die zurückbleibenden fixen dann zur Extractconsistenz abzudampfen, und die Tinktur durch angemessene Vermischung dieses letztern mit dem Spirit. Opii zu

Digitized by Google

bereiten. Die Tinct. Opii simpl. wird alle auflöslichen Bestandtheile des Opiums enthalten. Das Laudanum Sydenham's enthält nur die in schwachem Alkohol löslichen Stoffe, als saures mecons. Morphin und Codein, Meconin, Narcein, schwefels. Morphin, schwefels. Kali mit theilweiser Ausschließung des harzigen, flüchtigen, fetten Stoffs und des Narcotins, und mit gänzlicher Ausschließung des Bassorins und Cautschucs. Es ist aber nothwendig, den Malagawein nie durch einen andern Wein zu ersetzen, wenn man ein dem Sydenham'schen so nahe wie möglich kommendes Mittel haben will. Übrigens enthält der Malagawein wenig freie Säure, weniger Gerbstoff, mehr Alkohol und Zucker, als die meisten andern Weine, ist also nicht ohne Grund vorgezogen worden. 2te Classe. Nicht narcotische und nicht flüchtige Alkaloide und Subalkaloide enthaltende Tinkturen. Zu dieser Abtheilung gehören die aus bitteren Pflanzenstoffen dargestellten Tinkturen, die man mit einem Alkohol von 0,50—0,85 bereitet. Ein zweimaliger Auszug der Ingredienzien scheint hier nicht rathsam zu seyn. Die Tinct. Rhei aquos., mittelst Zusatz von kohlens. Kali durch heißen Aufguß der Rhabarbarwurzel bereitet, unterliegt sehr leicht dem Verderben, indem sie in einiger Zeit vermöge Absatz von (unter dem Mikroskope unterscheidbaren) Schleimkügelchen, die zur Gattung der Algen gehören, trübe wird. Die Erzeugung dieser Schleimkügelchen wird durch den Zusatz von kohlensaurem Kali sehr unterstützt und dauert so lange fort, als sich noch etwas von dem Schleim, dem sie ihren Ursprung verdanken, in der Flüssigkeit vorfindet. Filtrirt man die Flüssigkeit genau in dem Zeitpunkt, wo sich die Schleimkügelchen nicht mehr bilden, durch doppeltes Papier von dem Niederschlag ab, so bleibt sie gut; widrigenfalls verweset der abgesetzte Schleim, und die Tinktur verdirbt. Da jedoch der Zeitpunkt, wo sich die Schleimkügelchen zu bilden aufhören, schwer zu treffen ist, so ist es nach Kutzing (Ph. C. B. 1834 S. 637) zweckmäßiger, die Rhabarbariinfusion mit bloßem reinen Wasser vorzunehmen und das kohlensaure Kali nebst dem Zimmtwasser erst nach dem Coliren des Auszugs hinzuzusetzen. Solcher Art erfolgt die Bildung der Schleimkügelchen rascher, und es genügt dazu schon, die Flüssigkeit in einem nur ganz locker mit Papier bedeckten Gefäße 4 bis 5 Tage lang hinzustellen. In der kalten Jahreszeit ist es gut, diesen Erfolg durch Ofenwärme zu unterstützen. Nach vorsichtigem Abfiltriren vom Schleim wird man eine vollkommen klare, dunkelrothbraun gefärbte, lange ohne Veränderung haltbare Tinktur erhalten. — Da übrigens nach dieser Weise der Schleim völlig entfernt wird, mithin es gleichgültig ist, ob anfangs viel oder wenig Schleim in die Tinktur kommt, so läßt sich statt Infundiren selbst Auskochen der Wurzel zur Bereitung anwenden. — Ein Zusatz von Borax (1 Quentchen auf 1 Pfund Tinktur) soll die Bildung der Schleimkügelchen verhindern und die Tinktur haltbarer machen. Eine solche, statt des kohlens. Kali mit Borax bereitete Rhabarbartinktur coagulirt jedoch auf Zusatz von Liq. anod. H. sehr stark. — Wird die Rhabarbartinktur aus guter russischer Rhabarbar dargestellt, so ist sie sehr lange aufzubewahren, ehe sie dem

Digitized by Google

Verderben unterliegt. Man muß aber die Rhabarbar nur in dünne Scheiben schneiden und so viel Wasser aufgießen, daß man die verlangte Colatur ohne alles Pressen erhält. Dörffurt stellt eine haltbare Tinktur auf die Weise dar, daß er 1½ Unzen in Scheiben geschnittene Rhabarbar und ½ Unze kohlensaures Kali mit 12 Unzen destill. Wasser und von jedem 2 Unzen Zimmtwasser und Alkohol, in einer steinzeugenen Büchse übergießt, Alles zusammen unter öfterm Umschütteln 24 Stunden in gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, hernach das Flüssige ausdrückt und den nach freiwilliger Abklärung von trübenden Theilen befreiten Auszug aufhebt. Cludius (Arch. d. Ph. IV. S. 105) läßt die gröblich zerkleinerten Wurzeln und kohlens. Kali in einer Infundirbüchse mit der vorgeschriebenen Menge kaltem destill. Wasser übergießen, die Büchse in den Dampfapparat ohne Spannung setzen und das Ganze 3 Stunden lang bei 80° R. digeriren. Die nach vorherigem Filtriren mit Zimmtwasser versetzte Tinktur wird an einem kühlen Ort aufbewahrt. Diese so bereitete Rhabarbertinktur enthält weit weniger Stärkmehl und hält sich weit länger, als die gleich mit heißem Wasser bereitete. Da das Klären des wässerigen Rhabarberauszuges um so schwieriger ist, je zerkleinerter die Wurzel ist, so räth Geisler (Archiv d. Ph. V. S. 68) die ganze Rhabarberwurzel mit Wasser zu übergießen und sie in einem verschlossenen Gefäß so lange der Wirkung des Wasserdampfes auszusetzen, bis sie die Weiche eines gekochten Kartoffels erlangt hat. Die extractiven Theile lösen sich völlig auf, die Flüssigkeit bleibt klar und der ausgepreßte Wurzelrückstand besteht nur aus Fasern. Stickel's Vorschlag, die Rhabarbertinktur durch Auflösen von 1½ Quintl. Rhabarbererract und 5 Gr. kohlens. Kali in 2½ Unzen destill. Wasser und Hinzufügung von ½ Unze geistigem Zimmtwasser zu bereiten, ist nicht anwendbar, da die so bereitete Rhabarbertinktur nicht die Wirksamkeit besitzt, wie die durch unmittelbares Infundiren der Wurzel mit heißem Wasser, dem man etwas kohlens. Kali zugesetzt hat, bereitete. Was die Aufbewahrung der Rhabarbertinktur betrifft, so soll man sie lange unverändert erhalten können, wenn man damit 2—3 Unzen Gläser anfüllt, und diese wohl verkorkt in Gefäße mit Wasser legt und an einem kühlen Ort aufbewahrt. — Die 3te Classe begreift diejenigen Tinkturen in sich, welche als vorwaltende Bestandtheile Gerbstoff, Extractivstoff und Farbstoffe enthalten. Es gehören hieher die Catechu-, Safran-, Kino-, Lack-, Rosentinktur u. a. m. — Zur 4ten Classe werden die ätherisch-öligen, oder sehr flüchtige, balsamische Stoffe enthaltende Tinkturen gezählt. Es gehört zu dieser Gattung auch die Tinct. Castor., von welcher sowohl die aus dem sibirischen, als auch die aus dem englischen Bibergeil bereitete Tinktur officinell ist. Beide Tinkturen unterscheiden sich eben so wesentlich durch den Geruch und Geschmack, wie die beiden Sorten Bibergeil in Substanz; auch die Farbe unterscheidet beide Tinkturen, die aus dem sibirischen Bibergeil bereitete Tinktur zeigt nur eine mehr helle bräunliche, die aus dem englischen Bibergeil dagegen eine viel dunklere Farbe;

Digitized by Google

der Rückstand der letztern nach dem Verdampfen kommt mehr mit einem gewöhnlichen Harz überein, als der aus der erstern. Das von Kohli (Taschenb. 1824 S. 192) angegebene Unterscheidungszeichen, daß der in dem alkoholischen Auszug durch Wasser erzeugte Niederschlag beim canadischen Bibergeil mehr Zusammenhang und ein gelblicheres Ansehen habe, und daß zugesetztes Ammoniak diesen Niederschlag noch vermehre, wogegen der Niederschlag von russischem Bibergeil weiß bleibe und in einem Überschuß von Ammoniak sich vollkommen wieder auflöse, bewährt sich nicht als brauchbar; denn es kommt hier nicht allein auf die Beschaffenheit des Bibergeils, sondern auch auf die quantitativen Verhältnisse zwischen Tinktur, Wasser und Ammoniak sehr vieles an. Auch der Unterschied in der Farbe der Tinkturen kann mit von der Methode des Trocknens des Bibergeils herrühren. Voget (Brand. Archiv 21 S. 241) hat folgende Prüfungsmethode angegeben: 20 Tropfen der zu untersuchenden Bibergeiltinktur werden mit einem Tropfen Salpetersäure von 1,25 sp. G. versetzt, und dann werden unter Schütteln 20—30 Tropfen destillirtes Wasser zugesetzt. In der sibirischen Bibergeiltinktur entsteht jederzeit ein feinzertheilter, pulverförmiger, hellgelber Niederschlag, der sich langsam ablagert; bei der englischen Bibergeiltinktur hingegen scheiden sich die Harztheile in größern, zusammenhängenden, röthlichbraunen, oft schwärzlichen Flocken, nie aber von hellgelber Farbe und pulvrig ab; auch erfolgt die Ablagerung derselben schneller. Allein auch diese Methode ist trüglich und kann bei Untersuchungen, welche die angewendete Sorte Bibergeil nachweisen sollen, keine sichern Resultate gewähren. — Landerer (B. Repert. 49 S. 275) bemerkte, daß sich aus der Bibergeiltinktur an den Rändern und Boden der Standgefäße derselben an dem vom Licht abgewendeten Theil ein Bodensatz erzeugte. Derselbe bildet braungelbe Körnchen von specifischem Bibergeilgeruch und dergleichen Geschmack, fühlt sich zwischen den Fingern fettig an, ist in kaltem Alkohol unbedeutend, in heißem leicht auflöslich und läßt sich durch Behandlung mit Thierkohle in weißen Nadeln krystallisirt darstellen. Die 5te Classe begreift die harzigen Tinkturen in sich, zu welchen auch die Bernsteintinkturen gehören. Zur Darstellung der letztern wird der Bernstein gelinde geröstet und dann erst mit dem Auflösungsmittel digerirt. Zur 6ten Classe gehören endlich die Auflösungen von Metallsalzen in Alkohol oder alkoholhaltigem Äther, z. B. Tinct. ferr. acetic. (s. 1. B. S. 31). Die Tinctur. ferri muriat. oxydulat. wird nach der neuen Ausgabe der pr. Pharmacop. durch Auflösen von 1 Unze Eisenchlorür (salzs. Eisenoxydul) in 7 Unzen Alkohol bereitet und besitzt eine grünlichgelbe Farbe. Setzt diese Tinktur einen Niederschlag ab, so setzt man einige Tropfen Salzsäure zu, um ihn wieder in Auflösung zu bringen. Übrigens muß sie in kleinen vollgefüllten und wohl verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden, damit sie nicht durch den Sauerstoff der Luft eine Zersetzung erleide. Eine dieser ähnliche Tinktur ist die Paracelsische Eisentinktur (Tinct. mart. aperitiv.), die man aus den sogenannten Ei-

Digitized by Google

ſenſalmiakblumen durch Digeſtion mit der 4fachen Menge Alkohol bereitet. Dieſe Tinktur hat eine goldgelbe Farbe und enthält außer Eiſenchlorid auch etwas Salmiak.

Unguenta. Salben.

Die Salben ſind äußerliche Arzneimittel von einer butterhaften Conſiſtenz, deren Grundlage gewöhnlich aus fetten, ölichten und harzigen Theilen beſteht, wozu dann noch zuweilen manche andere Mittel z. B. Gummiharze, Seife, Kampher, Pflanzenſäfte, Queckſilber u. ſ. w. hinzugeſetzt werden. Von den eigentlichen Salben unterſcheidet man in Abſicht der mindern oder größern Feſtigkeit die Linimente und Wachsſalben. Das Liniment hält in Abſicht der Dicke das Mittel zwiſchen Öl und Salbe; es iſt nemlich weicher als letztere und dicker als jenes. Dagegen hält die Wachsſalbe das Mittel zwiſchen Salbe und Pflaſter (ſ. 1. B. S. 629). Die meiſten Salben werden ganz einfach bereitet, indem man das Öl, Fett, Butter, Wachs zuſammenſchmilzt, durch ein Tuch ſeiht und die Miſchung ruhig erkalten läßt, oder mittelſt eines Agitakels bis zum Geſtehen rührt. Bei den Salben, zu welchen gepulverte Subſtanzen kommen, werden dieſe der halb erkalteten Miſchung durch fortgeſetztes Rühren beigemengt, die Gummiharze aber vorher in Terpentinöl aufgelöſt. Erſt wenn die Salbe faſt ganz erkaltet iſt, dürfen Kampher (fein gerieben oder in Öl aufgelöſt) und ätheriſche Öle hinzukommen. Einige Salben werden durch Kochen des Fetts mit friſchen Pflanzenſtoffen, z. B. zerhackten Kräutern oder Blumen, Pflanzenſäften und Schleimen bereitet. Man kocht die Miſchung ſo lange bei gelindem Feuer, bis alle Feuchtigkeit verdunſtet iſt, preßt dann das Ganze aus und ſetzt dem Ausgepreßten die übrigen Ingredienzien zu. Gut bereitete Salben müſſen die ihren Beſtandtheilen und deren Verhältniß nach gemäße Farbe, eigenartigen Geruch, gehörige Conſiſtenz und ein ſo gleichförmiges Anſehen haben, daß man darin keine einzelne Gemengtheile unterſcheiden kann. Da die Salben leicht eine ranzige Beſchaffenheit annehmen, ſo iſt von denjenigen, die ſelten verlangt werden, nie ein großer Vorrath anzufertigen. Die Salben ſind ſämmtlich in ſteinzeugnen Büchſen an einem kühlen Ort aufzubewahren. Noch unterſchied man früher von den Salben die ſogenannten Nutrita, welche erhalten werden, wenn man unter ein fettes Öl ſo viel Bleieſſig miſcht, bis die Miſchung weiß geworden und das Anſehen eines dicklichen Milchrahms angenommen hat. Es gehört dahin das Unguentum saturninum, nutritum ꝛc.

Unguentum Althaeae. Nach der ältern Vorſchrift wird dieſe Salbe durch Kochen des Fetts mit Eibiſchwurzel, Fönugräkſaamen, Curcumäwurzel und Waſſer bereitet. Nachdem alle Feuchtigkeit verdunſtet iſt, wird das Gemeng ausgepreßt und in dem Ausgepreßten Wachs und gemeines Harz aufgelöſt. Da jedoch die Pflanzenſchleime ſich nicht in dem Fett auflöſen, ſo laſſen die neuern Pharmacop. die Eibiſchſalbe blos durchs

Digitized by Google

Zusammenschmelzen von Fett, Wachs und Harz mit Zusatz von etwas Curcumäwurzel, um der Salbe eine gelbe Farbe mitzutheilen, darstellen.

Unguent. Cantharid. Die Cantharidensalbe verdirbt sehr bald, vorzüglich wenn sie nach Vorschrift der neuen pr. Pharm. mit Zusatz von Wasser bereitet wird. Es ist daher besser, die Vorschrift der pr. Pharm. von 1813 zu befolgen, nach welcher man 2 Unzen Cantharidenpulver mit 8 Unzen Mohnöl 6—8 Stunden digerirt, und 6 Unzen des davon Abgeseihten mit 4 Unzen weißem Wachs zusammenschmilzt. Auch die Vorschrift der Ph. bavar., nach welcher man einer spirituösen Cantharidentinktur Mandelöl zusetzt, das Gemeng bis zur Verjagung des Alkohols kocht und die warm filtrirte Flüssigkeit mit Wachs versetzt, liefert eine gute Salbe. Allein auch die nach diesen Vorschriften erhaltene Cantharidensalbe hält sich nicht lange gut; es dürfte daher zweckmäßiger seyn, sie nach Angabe der Ph. Sax. durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Empl. vesicator. und Axung. bei gelinder Wärme darzustellen. Man kann auch das mit Canthariden digerirte Öl nach dem Coliren und Absetzen aufbewahren und die Salbe ex tempore bereiten. Seit einiger Zeit kommt in hölzernen Schächtelchen eine blasenziehende Salbe vor, mit der Aufschrift Pomade vesicatoire végétable de Mons. Bachner, von schmutzig weißer Farbe, die man nach Bohlig (Kastn. Arch. VII. S. 390) von ähnlicher Beschaffenheit erhält, wenn man 1 Th. Cantharidenpulver mit einem Gemeng von ¾ Schweinefett und ¼ Talg einige Zeit hindurch vorsichtig, doch nicht bis zum Aufwallen, so stark erhitzt, daß die Masse sich zu bräunen beginnt, sie dann heiß filtrirt und hierauf erkalten läßt. Perrot bereitet diese Salbe in kleiner Menge mittelst der Verdrängungsmethode, und zwar in einer Art Kaffeemaschine à la Dubelloy. Er bringt das Cantharidenpulver, mit seinem gleichen Gewicht Fett zusammengerieben, auf den untersten Siebboden der Cafetière, setzt den beweglichen Siebboden darauf, gibt darüber das übrige Fett, schließt den Apparat und erhitzt nun mäßig auf geeignete Weise. Die erhaltene Salbe enthält natürlich keine Pulvertheilchen.

Unguentum Hydrargyri cinereum, graue Queckſilberſalbe. Die graue Queckſilberſalbe wird aus metalliſchem Queckſilber, Schweinefett und Schöpſentalg zuſammengeſetzt. Das Queckſilber muß mit dem Fett oder Talg ſo lange verrieben (getödtet) werden, bis man ſelbſt unter der Loupe keine Queckſilberkügelchen mehr bemerkt. Um die Tödtung des Queckſilbers in der kurzmöglichſten Zeit zu bewerkſtelligen, ſind eine Menge Vorſchläge gemacht worden, unter denen derjenige, das Queckſilber zuerſt mit etwas alter Queckſilberſalbe zuſammenzureiben, am meiſten empfohlen worden iſt. Übrigens ſind bei Bereitung dieſer Salbe alle metalliſchen Gefäße auf das ſorgfältigſte zu vermeiden, weil auſſerdem eine gröſſere oder kleinere Quantität von dem Metalle des Gefäßes, ſei es Eiſen, Kupfer oder Meſſing, in welchem die Arbeit unternommen wurde, mit in die Miſchung tritt. Ferner ſind auch alle fremdartigen Zuſätze, als Terpentin, Schwefel, Schwefelbalſam, Eſſig, Calomel, rother Präcipitat verwerflich,

Digitized by Google

weil ſie, wenn gleich die Arbeit mehr oder minder beſchleunigend, weder das richtige, noch ein geſetzliches Präparat liefern. Weigand (ſ. Jahrbuch für praktiſche Chemie 1838 S. 67), der die zeitherigen Methoden, die graue Queckſilberſalbe zu bereiten, näher prüfte, fand das von Goldéfy-Dorly's angegebene Verfahren am zweckmäßigſten und ſchnellſten zum Ziel führend. Das zur Bereitung dienende Fett wird dazu erſt in einem etwas ranziden Zuſtande, wo es zwar einen ſchwachen, aber keineswegs ſtinkenden Geruch beſitzt, und welchen Zuſtand Herberger als einen „Übergangs-Zuſtand" bezeichnet, verſetzt. Man gießt nemlich das geſchmolzene noch heiße Fett in eine große Schüſſel mit kaltem Waſſer unter heftigem Umrühren langſam und von einer gewiſſen Höhe herab. Das Fett, in äußerſt poröſem, bröckeligem Zuſtande erſtarrend, wird auf einem feinen Spanſiebe an einem ſtaubfreien trocknen Ort 8 Tage hindurch im Luftzuge zum Trocknen hingeſtellt, wo es, ſelbſt bei einer Temperatur zwiſchen 15 und 25°, dieſelbe Conſiſtenz, wie im Winter annimmt und etwas zähe erſcheint. Es werden nun 4 Unzen Queckſilber mit 8 Unzen ſo zubereitetem Fett in einer ſteinzeugenen Schüſſel mit einer hölzernen Keule zuſammengerieben, nachdem die Schüſſel vorher erwärmt worden iſt. Schon nach einigen Minuten wird dem unbewaffneten Auge kein Metallkorn mehr ſichtbar ſeyn und die Salbe eine ſchöne ſattblaugraue Farbe angenommen haben. Setzt man hierauf die Reibung noch eine halbe Stunde lang fort, ſo wird man ſelbſt bei der microscopiſchen Prüfung mit 5 bis 10facher Vergrößerung kein Metallkorn mehr entdecken. Schwanke empfiehlt, zu dieſer Arbeit ſich einer am Boden auſſen mit Blech beſchlagenen Reibſchale von Weidenholz zu bedienen, in welcher 4 Pfund Salbe leicht bereitet werden können, zum Reiben dient ein hölzerner Agitakel. Mittelſt zweier eiſerner Griffe und Stricke kann man die Schale auf einen hölzernen Block ſpannen. Durch den Gebrauch füllen ſich die Poren mit Fett, das Holz erſcheint dann wie glaſirt und wird ſehr hart. Nach Dercum (am angeführten Ort S. 79) erlangt das Fett, wenn es 3 Wochen hindurch in dünner Lage auf einer paſſenden Unterlage ausgebreitet, allen Einflüſſen der Witterung ausgeſetzt bleibt, ohne ſeine Farbe zu verlieren, einen ſchwach ranziden Geſchmack und Geruch, nebſt einer eigenthümlichen Zähigkeit und iſt nun fähig, mit 1, 2, 3 Theilen Queckſilber abgerieben, dieſes in wenigen Minuten zum Verſchwinden zu bringen. Es iſt alſo keineswegs nöthig, die ganze Menge des vorgeſchriebenen veränderten Fettes anzuwenden; vielmehr kann dem vollendeten Gemenge die noch fehlende Quantität von ganz friſchem Schweinsfett, Talg u. ſ. w. nach Erforderniß beigeſetzt werden. Die ſchon oben erwähnte Anwendung von etwas alter Queckſilberſalbe zur Tödtung des Queckſilbers ſtützt ſich auf eine analoge Erfahrung. Durch öfteres Erwärmen der Maſſe bis zu 35—45 R. läßt ſich die Arbeit ungemein befördern; die Salbe erhält dadurch die erforderliche ſchöne ſattblaugraue Farbe, während die nicht erwärmte ein weit helleres, poröſes, ungleichartiges Anſehen hat. Damit aber die auf ſolche Weiſe mit ranziden Fett bereitete Salbe auf der Haut keine Entzündung

Digitized by Google

hervorbringen kann, ist es zweckmäßig, derselben etwas Pulv. Sapon. medic. zuzusetzen (auf 12 Unzen 1 Drachme) wodurch dieser Übelstand vollkommen beseitiget und ein Präparat erzielt wird, welches ein überaus gleichförmiges Gemisch darbietet, eine sehr gute, stets gleichbleibende Consistenz behält, durchaus von fremden Metallen frei ist, und in qualitativer Beziehung Nichts zu wünschen übrig läßt. Da überdieß die Arbeit auf das vollkommenste in einer Stunde zu vollenden ist, so ist es nicht nothwendig, daß mehr als 2 Pfund in Vorrath bereitet werden; man darf nur stets etwas nach obiger Methode zubereiteten Fettes im Vorrath halten. Es ist dann auch dadurch das von Scheidemandel (B. Repert. 7. B. S. 175) angegebene Verfahren, zur Darstellung der Queckſilberſalbe ſich der Kräfte von Schneidemühlen zu bedienen, überflüssig geworden, und zwar um so mehr, da gewiß, wie Weygand mit Recht bemerkt, die meisten Apotheker keine Gelegenheit haben werden, sich solcher Kraftbenützung zu bedienen. Der Vorschlag von König, das Queckſilber blos mit dem Talg auf einem flachen Mahlreibstein mit Läufer zusammenzureiben, ist unpraktisch, weil das Metall hinwegspritzt und dem Arbeiter vom Steine entschlüpft. — Die doppelte Queckſilberſalbe (Unguent. hydrargyri Louvrieri) läßt sich bei der Anforderung durch halbstündiges Reiben der einfachen Salbe mit dem vierten Theil Queckſilber aus dem Stegreife bereiten, so daß sie nicht im Vorrathe gehalten zu werden braucht.

Die Queckſilberſalbe wurde schon von Bertholle (Crell's chem. Annal. 1786) für ein inniges Gemeng von metallischem Queckſilber und Fett erkannt, später glaubte man, das Queckſilber befinde sich darin im oxydulirten Zustande. Die Mischung der Queckſilberſalbe ist aber nach dem Alter derselben verschieden. Mit frischem Fett enthält sie nur höchst fein zertheiltes Queckſilber mit Spuren von fettsauren Queckſilberſalzen. Die nach obiger Angabe bereitete Queckſilberſalbe enthält nur wenig mehr durch Äther ausziehbares Queckſilberoxydulsalz, als die nach gewöhnlichen Vorschriften mittelst lange anhaltenden Reibens bereiteten. Der scharfe ranzige Geruch des Fetts bei dem Altwerden der Salben zeigt sich bei dieser Salbe niemals so auffallend, als bei andern Salben; die sich bildenden Säuren, die Öl- und Talgsäure, disponiren nemlich das metallische Queckſilber, Sauerstoff aufzunehmen, und das gebildete Queckſilberoxydul vereinigt sich nun mit den Säuren zu fettsaurem Salz. Schmelzt man eine dergleichen Salbe in mäßiger Wärme, so fallen die Queckſilberkügelchen zu Boden, das Oxydul bleibt aber in der Mischung. Legt man frischbereitete Queckſilberſalbe an einem warmen Ort auf Papier, das Papier so oft erneuernd, als es vom Fett durchdrungen ist und preßt sie zuletzt zwischen einigen Blättern desselben aus, so bleibt eine trockne, zu Pulver zerreibliche Substanz zurück, die sich leicht mit etwas Süßholzpulver vermengen läßt. — Eine gut bereitetete Queckſilberſalbe muß die oben beschriebene Beschaffenheit besitzen, keine schwarzen oder weißen Flecken zeigen und durch das bewaffnete Auge keine Queckſilberkügelchen erblicken lassen. Eine ganz schwarze Farbe ist mit Schwefel oder Kienruß versetzt worden.

Digitized by Google

Unguentum Hydrargyri citrinum. Gelbe Queckſilberſalbe. Man bereitet dieſe Salbe nach der pr. Pharm. auf die Weiſe, daß man eine Unze Queckſilber in der erforderlichen Menge Salpeterſäure in der Wärme auflöſt und dieſe Auflöſung noch warm zu 12 Unzen geſchmolzenem und halb wieder erkaltetem Schweinefett ſetzt. Die gut durcheinandergerührte Miſchung wird in papierne Kapſeln ausgegoſſen, nach dem Erkalten in Scheibchen geſchnitten und in ſteingutenen Büchſen aufbewahrt. — Es kommt bei Bereitung dieſer Salbe darauf an, daß das Queckſilber in der Auflöſung als Oxyd enthalten iſt, daher die Auflöſung durch Ätzlauge rein rothgelb gefällt werden muß. Bei Befolgung der gegebenen Vorſchrift wird man aber die Salbe nicht von der ihr zukommenden feſten Conſiſtenz erhalten, ſondern die ſalpeterſaure Queckſilberauflöſung wird ſich am Boden abſetzen und das nur unbedeutend veränderte Fett über derſelben ſchwimmen. Es iſt daher nöthig die Queckſilberauflöſung mit dem Fett ſo lange zu kochen, als die Miſchung noch ſauer reagirt, damit die Salpeterſäure auf das Fett gehörig einwirken und die Fettſäuren erzeugen kann. Auch kann man das Fett zuerſt ziemlich ſtark erhitzen und ſogleich die ebenfalls erhitzte Queckſilberlöſung allmählich zuſetzen, wo die Salbe auch ohne ferneres Kochen die gehörige Conſiſtenz und röthlichgelbe Farbe erlangt. Nach Verlauf mehrerer Monate wird die Oberfläche dieſer Salbe graulichweiß und kochendes Waſſer nimmt daraus ein Salz auf, aus welchem Salzſäure einen Geruch nach Blauſäure entwickelt, ſo daß man annehmen darf, daß Cyan-Queckſilber einen Beſtandtheil der Salbe ausmache. Planche vermuthet, daß das durch Äther aus der Salbe auszuziehende Salz, ölſaures Queckſilber ſeyn könnte.

Unguentum kali hydrojodici. Die Jodſalbe wird nach der pr. Pharm. aus 1 Drachm. Jodkalium, 6 Gran kohlenſaurer Bittererde, einer Unze Roſenſalbe (beſſer Schweinefett) und einigen Tropfen Waſſer, mit welchem man vorher das Salz zerrieben hat, zuſammengeſetzt. Da die anfänglich weiße Farbe der aus Jodkalium und Fett gebildeten Salbe durch die ſich im Fett erzeugenden Fettſäuren, die Jod abſcheiden, bald in gelb übergeht (ſ. 1. B. S. 861), ſo dient der Zuſatz von kohlenſaurer Bittererde dazu, das Gelbwerden zu verhindern, indem ſie die Fettſäuren neutraliſirt. Da die gelbgewordene Jodſalbe bei fortgeſetztem Gebrauch nachtheilig wirkt, ſo verhindert Dr. Riecke dieſe üble Wirkung dadurch, daß er die Salbe mit etwas Seife und mit Roſenwaſſer verſetzt, wodurch das Jodkalium aufgelöſt und ein fortgeſetzter Gebrauch geſichert bleibt.

Das Unguentum oxygenatum, welches dadurch erhalten wird, daß man zu 8 Unzen erhitztem Fett, unter fleißigem Agitiren, eine Unze Salpeterſäure ſetzt, beſteht aus Ölſäure und Talgſäure, die beide durch Einwirkung der Salpeterſäure auf das Schweinefett erzeugt worden ſind.

Unguentum populeum, welches aus den Pappelknoſpen durch gelindes Kochen mit Fett bereitet wird, enthält neben andern Beſtandtheilen auch, wie Winkler (B. Rep. 1. B. S. 373) gefunden hat, Mannit. —

Digitized by Google

Das Unguentum saturninum wird, wenn es aus Schweinefett mit Bleizucker bereitet worden iſt, bald gelb, während die nach der ältern Vorſchrift aus Baumöl, Wachs, Bleieſſig und Roſenwaſſer dargeſtellte Salbe ihre weiße Farbe lange Zeit unverändert beibehält. Auch wenn ſtatt des Bleieſſigs neutrale eſſigſaure Bleiauflöſung mit dem Fett verbunden wird, bleibt die weiße Farbe des Gemenges unverändert. Das Gelbwerden der mit Fett bereiteten Bleiſalbe kann aber verhindert werden, wenn man derſelben nach Schmidt (B. Rep. 6. B. S. 96) den zwölften Theil Unguentum cereum, mit Olivenöl bereitet, zuſetzt. Man nimmt z. B. von dem mit Fett bereiteten Unguent. simpl. 10 Unzen und von dem mit Olivenöl bereiteten Ungu. cereum eine Unze, läßt dieſe bei gelinder Wärme erweichen und miſcht dann eine Unze Bleieſſig unter anhaltendem Rühren bei.

Ureum. Harnſtoff.

Der Harnſtoff macht den merkwürdigſten und weſentlichſten Beſtandtheil des Urins der Menſchen und vieler Thiere aus. Er wird auch bei der Selbſtentmiſchung des in Waſſer gelöſten Cyans, beim Abdampfen der cyanſauren Ammoniaklöſung, bei der trocknen Deſtillation der Urinſäure und bei Einwirkung der Salpeterſäure auf Urinſäure gebildet. Rouelle ſtellte denſelben im Jahr 1775 zuerſt im unreinen Zuſtande dar und nannte ihn Extractum saponaceum urinae. Nach Fourcroy und Vauquelin wird der Harnſtoff dargeſtellt, wenn man den menſchlichen Urin bis zur Syrupsdicke verdunſtet und ein gleiches Volum Salpeterſäure von 1,22—1,30 ſp. G. zuſetzt, wo ein blättriger weißer kryſtalliniſcher Niederſchlag — ſalpeterſaurer Harnſtoff — entſteht. Um die Kryſtalliſation deſſelben zu beſchleunigen, ſetze man das Gefäß in einen Eimer mit zerſtoßenem Eiſe, worin man es mehrere Stunden ſtehen läßt. Die über den niedergefallenen Kryſtallen ſtehende Flüſſigkeit wird ſodann abgegoſſen, die ſalpeterſäurehaltenden Kryſtalle mit etwas eiskaltem Waſſer gewaſchen, auf ein Filter von Fließpapier gebracht, um ſie eine Zeit lang abtröpfeln zu laſſen, und endlich zwiſchen Fließpapier ſo lange gepreßt, bis dieſes nicht mehr feucht wird. Dieſe abgewaſchenen und getrockneten Kryſtalle löſt man auf, ſetzt etwas kohlenſaures Kali zu, um die beigemiſchte Salpeterſäure zu ſättigen, und läßt die Auflöſung des Harnſtoffs und des Salpeters in einer ſehr gelinden Wärme zur Trockniß abdampfen. Die Maſſe wird nun mit Alkohol von 40° B. behandelt, ſo lange als derſelbe etwas auflöſt; der Salpeter bleibt ungelöſt zurück und aus der verdunſteten alkoholiſchen Auflöſung kryſtalliſirt der Harnſtoff in weißen Kryſtallen. Der ſo gewonnene Harnſtoff iſt jedoch noch nicht vollkommen rein. Um ihn ganz rein zu gewinnen, behandle man die Auflöſung des nach der beſchriebenen Weiſe gewonnenen ſalpeterſauren Harnſtoffs mit Thierkohle, welche von Kalkſalzen nicht befreit iſt, ſättige die filtrirte Auflöſung mit kohlenſaurem Kali, bringe ſie zum Kochen, ſcheide den entſtandenen kohlenſauren Kalk durch ein Filter, bringe das

Digitized by Google

Filtrat zum Kryſtalliſiren und reinige die erhaltenen Kryſtalle durch Auflöſen in abſolutem Alkohol und Umkryſtalliſiren. Man kann auch den Harnſtoff rein darſtellen, wenn man den zur Syrupsdicke verdunſteten Urin mit Bleieſſig fällt, den Bleiüberſchuß durch Schwefelwaſſerſtoff entfernt, abdampft, den Rückſtand in kochendem Alkohol auflöſt, wieder abdampft und den Rückſtand mit Salpeterſäure behandelt. — Zum Arzneigebrauch empfiehlt Döbereiner (d. Handb. d. pharm. Ch. S. 265) den Harnſtoff auf die Weiſe darzuſtellen, daß man 1 At. (146 Gew. Th.) cyanſaures Bleioxyd mit einer Auflöſung von 1 At. kohlenſaurem Ammoniak 24 Stunden lang digerire, dann die abfiltrirte Flüſſigkeit bis zum Kryſtalliſiren abdampfe. Enthält die Flüſſigkeit Bleioxyd aufgelöſt, ſo iſt dieſes vor dem Abdampfen derſelben durch Schwefelwaſſerſtoff auszufällen. Der Harnſtoff beſteht aus 2 At. Kohlenſtoff, 8 At. Waſſerſtoff, 4 At. Stickſtoff und 2 At. Sauerſtoff. Dieſelben Beſtandtheile enthält auch das cyanſaure Ammoniak, allein es haben ſich darin die Elemente auf eine andere Weiſe vereinigt, gehen aber bei dem Abdampfen der wäſſerigen Auflöſung deſſelben in Harnſtoff über.

Der reine Harnſtoff kryſtalliſirt bei ſchneller Abkühlung in feinen ſeidenglänzenden Nadeln, bei langſamem Verdunſten aber in vierſeitigen Prismen; ſein Geſchmack iſt kühlend, eigenthümlich reizend, bitter, dem Salpeter ähnlich, ſein ſpec. Gew. iſt 1,35. Im reinen Zuſtande iſt er geruchlos; im unreinen gelbgefärbten Zuſtande verbreitet er aber einen ſtinkenden, dem des Knoblauchs oder verdampfenden Arſeniks ähnlichen Geruch. An der Luft erleidet er keine Veränderung, iſt die Luft aber feucht, ſo zerfließt er allmählig; auf gefärbte Papiere hat er keine Einwirkung. Bei einer Einwirkung von 120° ſchmilzt er unzerſetzt, erleidet aber bei einigen Graden darüber eine Zerſetzung, es ſublimirt kohlenſaures Ammoniak, die geſchmolzene Maſſe wird breiartig und bei mäßig fortgeſetzter Hitze bleibt Cyanurſäure, die erſt bei noch höherer Temperatur als Cyanurſäurehydrat entweicht. Während dieſer Zerſetzung wird weder Waſſer noch Öl in bemerkbarer Menge erhalten; das ſich mit entwickelnde Gas, viel kohlenſ. Ammoniak enthaltend, ſoll jedoch zuletzt bei ſehr verſtärkter Hitze einen unerträglich ſtinkenden Geruch verbreiten. Auf glühenden Kohlen ſchmilzt er, ſich unter Aufblähen verflüchtigend, dabei einen ſtarken Ammoniakgeruch entwickelnd und keinen Rückſtand hinterlaſſend. Bei gewöhnlicher Temperatur iſt er in ſeinem gleichen Gewicht Waſſer unter Erkältung löslich, beim Siedpunkt des Waſſers dagegen in allen Verhältniſſen. Die concentrirte Auflöſung iſt ſyrupartig, läßt ſich ohne Zerſetzung kochen und längere Zeit unverändert aufbewahren, die verdünnte hingegen wird in beiden Fällen zerſetzt unter Bildung von kohlenſ. Ammoniak. In Verbindung mit andern thieriſchen Stoffen geht die Auflöſung des Harnſtoffs ſehr ſchnell in Fäulniß über, worin auch der Grund zu ſehen iſt, daß der Urin ſo ſchnell in Fäulniß übergeht. Alkohol von 0,816 löſt bei 18° ungefähr ¼ und beim Siedpunkt gleiche Theile Harnſtoff auf, aus letzterer Auflöſung kryſtalliſirt beim Erkalten ⅔ heraus. Äther und flüchtige Öle löſen ihn nur in geringer Menge auf. Concentrirte Säuren

Digitized by Google

zerſetzen ihn, entwickeln Kohlenſäure und bilden Ammoniakſalze; daſſelbe bewirken auch verdünnte Säuren beim anhaltenden Kochen damit. Dagegen verbinden ſich die verdünnten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Harnſtoff zu kryſtalliſirbaren ſalzähnlichen Verbindungen, von denen vorzüglich der ſalpeterſaure und ſauerkleeſaure Harnſtoff in ausgezeichnet ſchönen Kryſtallen erſcheinen. Durch ſtarke Baſen, wie Alkalien, wird der Harnſtoff beim Erhitzen zerſetzt, wobei Ammoniak entweicht und das Alkali im kohlenſauren Zuſtande übergeht; mit ſchwächern Baſen hingegen geht er Verbindungen ein, wie mit Blei-, Silberoxyd u. a. m. Man erhält dieſe Verbindungen, wenn die Auflöſung eines Metallſalzes, mit der des Harnſtoffs im Überſchuß vermiſcht, durch ein Alkali zerſetzt wird, wo das Oxyd in Verbindung mit dem Harnſtoff niederfällt. Der Harnſtoff verbindet ſich ferner mit vielen Salzen, verändert die Löslichkeit und Kryſtallform derſelben und läßt ſich durch Alkohol nicht ausziehen. So kryſtalliſirt der Salmiak bei Gegenwart von Harnſtoff aus ſeiner wäſſerigen Löſung, ſtatt in Oktaedern, in Würfeln und Kochſalz, ſtatt in Würfeln, in Oktaedern. Die Auflöſung des Harnſtoffs in Waſſer wird durch Gerbſtoff nicht gefällt. Der Harnſtoff, als eine der ſtickſtoffreichſten Subſtanzen, liefert beim Faulen viel Ammoniak, weßhalb der gefaulte Urin zur Salmiakbereitung benützt wird.

In einer Abhandlung Morins über die Zuſammenſetzung des Urins (Ann. de Ch. et de Ph. Janv. 1836) wird zu beweiſen geſucht, daß der Harnſtoff im Urin noch nicht gebildet enthalten ſey, ſondern daß nur das Radikal deſſelben, Uril genannt, (2 At. Stickſtoff, 4 At. Waſſerſtoff) in Verbindung mit Chlor oder Salzſäure darinnen vorkomme. Dieſes Radikal (Uril) bildet mit Kohlenoxyd (hier als carbonige Säure betrachtet) den Harnſtoff, zu welcher Harnſtoffbildung die Einwirkung der Salpeterſäure auf den Urin Gelegenheit gibt. Das mit Chlor verbundene Uril erhält man durch Behandlung des zur Syrupsconſiſtenz verdunſteten Urins mit Alkohol, aus welcher Auflöſung dieſe Verbindung nach Abdeſtilliren des Alkohols zurückbleibt und den ſogenannten rohen Harnſtoff darſtellt. Die Sauerkleeſäure verbindet ſich übrigens ebenfalls mit dem Uril, welche Verbindung mit dem ſauerkleeſauren Harnſtoff viele Ähnlichkeit beſitzt. Beide haben einen ſauren Geſchmack, beide liefern, in verſchloßenen Gefäßen erhitzt, Oramid, ihre Kryſtalle haben aber verſchiedene Primitivformen.

Der Urin, (Harn, Urina) welcher kein eigentlicher Beſtandtheil der Thiere, ſondern ein aus ihnen abgeſonderter Stoff iſt, beſteht nach einer von Berzelius vorgenommenen Analyſe des von einem geſunden Menſchen genommenen Urins in 100 Theilen aus: 93,300 Waſſer; 3,010 Harnſtoff; 1,714 einer ſpeichelſtoffartigen Materie, einer zomidinartigen Subſtanz, freier Milchſäure und milchſaurem Ammoniak nebſt etwas Harnſtoff; 0,032 Blaſenſchleim; 0,100 Urinſäure; 0,150 Salmiak; 0,165 doppelt phosphorſaurem Ammoniak; 0,371 ſchwefelſaurem Kali; 0,316 Glauberſalz; 0,294 phosphorſaurem Natrum; 0,445 Kochſalz; 0,100 phosphor-

Digitized by Google

ſaurer Kalkerde mit wenig phosphorſaurer Bittererde und einer Spur von Fluorcalcium; endlich 0,003 Kieſelerde. Die zomidin- und ſpeichelſtoffartige extractive Subſtanz iſt ſpäter von Berzelius in 3 verſchiedene extractive thieriſche Subſtanzen, wovon 2 in Alkohol und Waſſer, die dritte aber nur in Waſſer löslich ſind, zerlegt worden. Auch ſcheint der Urin einen eigenthümlichen gelben extractiven Farbſtoff zu enthalten, der mit der Kohle ſich verbindet, weshalb denn auch der Urin durch dieſelbe entfärbt werden kann. Nach Cap und Henry (pharm. C. B. 1838 S. 383) enthält der Urin neben freier Milchſäure auch milchſauren Harnſtoff. Nach Entfernung der erſten durch Zinkhydrat kann man letztern in Nadeln kryſtalliſirt darſtellen. Ferner hat man nach dem reichlichen Genuſſe fetter Speiſen Fett im Urin gefunden und ſelbſt Butterſäure daraus dargeſtellt. In dem geſunden Urin der Kinder hat ſchon Scheele Benzoeſäure nachgewieſen, dagegen fehlt in dieſem Urin die Harnſäure. Nach L. Gmelin und Wetzlar befindet ſich die Harnſäure im Urin als ſaures harnſaures Natrum und harnſaures Ammoniak; das phosphorſaure Ammoniak aber mit dem phosphorſ. Natrum zu einem Doppelſalz verbunden. Wurzer hat im Bodenſatz des geſunden Urins Chlorkalium und Spuren von Eiſenoxyd gefunden. Das quantitative Verhältniß dieſer Beſtandtheile iſt aber nach der Verſchiedenheit der Umſtände ſeiner Ab- und Ausſonderung verſchieden. Der Urin, welcher gleich nach dem Eſſen gelaſſen wird, hat gewöhnlich wenig Geruch und Farbe, dagegen derjenige, welcher erſt 2 bis 3 Stunden nach der Mahlzeit ausgeſchieden wurde, weit gefärbter iſt und einen ſtärkern Geruch beſitzt. So wird auch beim langen Verweilen des Urins in der Harnblaſe ein großer Theil ſeines Waſſers abſorbirt, wodurch er eine dunklere Farbe und eine größere Concentration erlangt. Nach reichlichem Genuß wäſſeriger Getränke iſt der Urin dagegen heller gefärbt, und die Löſung ſeiner Beſtandtheile viel verdünnter. Nach einem kalten Bade enthält der Urin ungleich mehr Waſſer als gewöhnlich; ein ſolcher Urin zeigt nur ſchwache Reactionen gegen jene Körper, welche ſonſt Niederſchläge darin bewirken und hinterläßt beim Abdampfen nur eine ſehr geringe Menge feſten Rückſtandes. Bei alten Perſonen iſt die Menge der erdigen Salze größer, als in mittleren Jahren. Auch die Jahreszeiten und die Temperatur haben auf die Beſchaffenheit des Urins Einfluß. An heißen Tagen und unter einem ſehr heißen Himmelsſtriche iſt der Urin ſehr gefärbt und ſehr ſcharf; er enthält weniger Waſſer und eine größere Menge Harnſtoff; dagegen der Urin der Bewohner kalter Länder und der im Winter gelaſſene Urin weniger Harnſtoff aber eine größere Menge Salze enthält. — Furcht, Gram, Traurigkeit, Schreck machen, daß oft eine größere Menge Urin, als mit dem genoſſenen Getränk im Verhältniß ſteht, und zwar in dem Augenblick gelaſſen wird, da dieſe Leidenſchaften die Seele befallen. Der unter dieſen Umſtänden gelaſſene Urin iſt weiß, ohne Geruch und Geſchmack und beſteht faſt gänzlich aus Waſſer. Der Genuß des Biers ſoll den Gehalt an Phosphorſäure (phosphorſ. Salzen) vermehren und die Bildung der Blaſenſteine

Digitized by Google

verhüten. Auch der Wein vermehrt bei Personen, welche nicht daran gewöhnt sind, die phosphorsauren Salze; das Gegentheil findet bei Personen statt, welche den Wein täglich aber mäßig genießen. Nach dem Genuß leichtverdaulicher stickstoffreicher Nahrungsmittel enthält der Urin eine größere Menge Harnstoff und Urinsäure, und man hat beobachtet, daß, wo diese Bestandtheile im Urin fehlen, wie in der Harnruhr, sie durch anhaltenden Genuß stickstoffhaltiger Speisen allmählig wieder eintreten; sind sie aber schon im Überfluß im Urin vorhanden, so werden sie nach dem Genuß solcher Speisen durch andere normale oder abnorme Secretionsorgane abgesondert (Gichtknoten und Gichtleiden überhaupt). Die Beschaffenheit der genossenen Nahrungsmittel kann auch beträchtliche Veränderungen in der Farbe und dem Geruche des Urins zuwegebringen. So ertheilt der Genuß des Spargels, der Zwiebeln, der Viola tricolor u. s. w. dem Urin einen sehr stinkenden Geruch; auf das Einnehmen des Copaivbalsams wird derselbe grünlichtrüb und bitterschmeckend. Nach Wöhler gehen in den Urin manche Stoffe unverändert über, nemlich: kohlens., salpeters., schwefels. und chlorsaures Kali, Kaliumeisencyanur; Borax; Chlorbaryum; Indigo; Farbstoffe der Heidelbeeren, Maulbeeren und Kirschen; riechende Stoffe, namentlich Terpentinöl, Baldrianöl, Wachholderöl, Asa foetida, Knoblauch, Castoreum, Safran, Opium; dann im krankhaften Zustande auch fette Öle, so wie manche Krankheitsprodukte, als: Eiweiß bei Wassersuchten, Eiter, Galle u. s. w. Runge hat den Übergang der narkotischen Bestandtheile von Atropa Belladonn., Hyosc. niger und Datura Stramon. nachgewiesen, indem mit solchem Urin Erweiterung der Pupille bewirkt wurde und nach Langsdorf geht der narkotische Bestandtheil des von den Samtschabalen und Koräken als Berauschungsmittel gebrauchten Fliegenschwamms um so gewißer in den Urin über, als dieser wegen seiner weit berauschendern Wirkung von den Trunkenbolden dieser Völkerschaft mit besonderer Begierde gesucht und getrunken wird. Auch findet sich in dem Urin solcher Personen, welche die Schmierkur brauchten, Queckſilber, das in demselben zu Boden fällt. Schwefelsaures Chinin, in großen Dosen gegeben, geht ebenfalls in den Urin über, so auch der kohlensaure Kalk. Im veränderten Zustande dagegen, und zwar theilweise zersetzt, finden sich im Urin folgende Substanzen: Schwefel als Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff; Jod als Jodnatrium; Schwefelkalium, größtentheils als schwefelsaures Kali; Kaliumeisenoxyd als Cyanür, dann organischsaure Kali- und Natrumsalze, namentlich weinsteins., zitronens., äpfels. und essigs. Kali und Natrum, als kohlens. Salze. Selbst mehrere Früchte, wie vorzüglich Kirschen, Erdbeeren, Himbeeren u. s. w. besitzen dieselbe Eigenschaft den Urin alkalisch zu machen, indem das in ihnen befindliche zitronen- und äpfelsaure Kali in kohlens. Kali übergeht; es dienen daher diese Mittel, den Gries und die Steine aus Urinsäure aufzulösen und auszuführen. Pflanzensäuren, wenn sie im freien Zustande eingenommen werden, bilden mit den Kalisalzen des Urins schwer auflösliche Salze,

Digitized by Google

die sich aus demselben als Niederschläge absondern. Andere Substanzen gehen aber in den Urin nicht über, als: Mineralsäuren, Alkohol, Äther, Kampher, Ol. animal. Dipp., Moschus, der Farbstoff von Cochenille, Lakmus, Saftgrün und Alkanna, eben so wenig Eisen in seinen oxydirten Verbindungen und die Präparate von Blei und Wismuth.

Der frische Urin eines gesunden Menschen ist eine durchsichtige, wässerige Flüssigkeit von gelber Farbe, welche von Hellzitronengelb bis Dunkelorangenroth abwechselt. Sein Geruch ist eigenthümlich aromatisch, keineswegs stinkend, ammoniakalisch oder sauer, und scheint von einem eigenen flüchtigen Bestandtheil herzurühren, der aber für sich noch nicht dargestellt worden ist. So wie sich ein stinkender ammoniakalischer Geruch aus dem Urin entwickelt, ist es ein Zeichen von anfangender Fäulniß. Der Geschmack des Urins ist unangenehm bitter, salzig und etwas scharf; sein spezif. Gewicht 1,0125, das nach Berzelius bis 1,030 steigt. Der frischgelassene Urin hat die Temperatur der innern Theile des menschlichen Körpers; so lange er diese Wärme beibehält, dunstet er etwas riechendes Wasser aus, so wie er aber dieselbe verliert, so verliert sich auch sein Geruch. Er trübt sich gewöhnlich in der Kälte, dabei einen schmutzigweißen oder blaßröthlichen Bodensatz absetzend, der nach L. Gmelin saures urinsaures Natrum, Ammoniak und Kalkerde, wenig phosphorsaure Kalkerde, etwas Eisenoxyd, dann Farbstoff und Schleim enthält und sich beim Erwärmen des Urins wieder auflöst. Bei einer höhern Lufttemperatur scheidet sich aus dem Urin ohne merkliche Trübung ein flockiger Bodensatz ab, welcher vorzüglich aus Schleim, von dem innern Überzug der Blase herrührend, und aus sauren harnsauren Salzen besteht. Das Lakmus wird von frischgelassenem Urin geröthet, welche Röthung theils von dem doppeltphosphors. Ammoniak, theils von der freien Milchsäure, theils von dem sauren harns. Ammoniak, nicht aber, wie man früher glaubte, von freier Phosphorsäure herrührt. Beim Erhitzen des Urins in einem offenen Gefäß entweichen Wasserdämpfe, seine Farbe wird dunkler und unter Abscheidung eines wenig gefärbten Niederschlags nimmt derselbe einen ammoniakalischen Geruch an. Wird der Urin destillirt, so geht eine ammoniakalische Flüssigkeit über, die der Zersetzung des Harnstoffs ihren Ammoniakgehalt verdankt. Wenn die Abdampfung des Urins bis zur Syrupsdicke fortgesetzt wird, so krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit, neben Kochsalz und Digestivsalz, das oben im 1. B. S. 193 erwähnte schmelzbare Harnsalz und bei noch weiterm Verdunsten der Lauge das aus phosphors. Natrum bestehende Perlsalz. Die Salpetersäure fällt aus dem eingedickten Urin salpeters. Harnstoff in Krystallen und Gallusaufguß verursacht durch Fällung einer organischen Substanz mittelst seiner Gerbsäure eine schwache Trübung im Urin. Durch Ätzalkalien werden aus dem Urin die erdigen phosphorsauren Salze niedergeschlagen und zwar bei Anwendung der fixen Alkalien unter Ammoniakentwicklung. Barytsalpeter, Silberauflösung und Bleiessig zersetzen die in dem Urin befindlichen schwefelsauren und Chlorsalze, reichliche weiße Niederschläge erzeugend; kleesaures Kali

Digitized by Google

oder Ammoniak schlägt daraus die Kalkerde nieder; salpetersaures Queckſilberſalz bildet darin einen hellrothen Präcipitat, der von Lemery wegen ſeiner arzneilichen Kräfte empfohlen wurde; wird er im getrockneten Zuſtande gerieben, ſo phosphoreſcirt er im Dunkeln. Säuren fällen die Harnſäure und die harnſ. Salze erſt nach einiger Zeit aus dem Urin. Wird der Urin bis zur Trockne verdunſtet und der erhaltene Rückſtand verbrannt, ſo läßt ſich aus der Aſche mittelſt Waſſer freie Phosphorſäure, phosphorſ. Natrum, Kochſalz und Digeſtivſalz abſcheiden, während phosphorſ. Kalkerde und Kieſelerde ungelöſt zurückbleiben.

Der Urin geht äußerſt leicht in Fäulniß über, er abſorbirt Sauerſtoff, verbreitet nach und nach einen äußerſt widerlichen Geruch, verliert allmählig ſeine ſaure Reaktion und reagirt zuletzt ſtark alkaliſch. Unter Abſetzung eines reichlichen Bodenſatzes bilden ſich nemlich durch Zerſetzung des Harnſtoffs kohlenſaures Ammoniak nebſt andern Ammoniakſalzen, wodurch die freie Säure des Urins geſättigt wird, alkaliſche Reaktion eintritt und die erdigen phosphorſ. Salze deſſelben, die früher nur durch die freie Säure gelöſt wurden, werden gefällt. Auf der Oberfläche ſetzen ſich anfangs kleine rothe Kryſtalle mit glänzenden Seitenflächen an, welche Urinſäure ſind, dann erſcheinen, ſo wie die Ammoniakerzeugung eintritt, an deren Stelle ſchleimige Häutchen, in denen man priſmatiſche Kryſtalle erblickt, welche Kryſtalle ſich auch an den Seiten der Gefäße abſetzen und aus phosphorſ. Ammoniak - Bittererde beſtehen. Auch Kochſalz, urinſaures Ammoniak, Salmiak und Schleim ſetzen ſich ebenfalls in der ſchwach alkaliſchen Flüſſigkeit zu Boden. Wenn der in Fäulniß übergegangene Urin deſtillirt wird, ſo geht die ammoniakaliſche Flüſſigkeit zuerſt über, welche früher als Harngeiſt (Spiritus Urinae) in den Apotheken vorräthig gehalten wurde. Auf dieſen Uringeiſt folgt bald konkretes kohlenſaures Ammoniak, das mit brenzlichem Öl verunreinigt iſt und ebenfalls unter dem Namen Sal volatile urinae als Arzneimittel gebräuchlich war. Mit dem Ammoniakſalz geht zugleich empyreumatiſches Öl über, das anfänglich gelb, dann roth und faſt feſt wird und einen äußerſt ſtinkenden Geruch beſitzt. Gibt man jetzt heftiges Feuer, ſo erhält man auch eine geringe Menge Phosphor. Sind endlich alle flüchtigen Theile abgeſchieden, ſo bleibt eine Kohle zurück, die aus Kohlenſtoff und den feuerbeſtändigen Salzen des Urins beſteht.

In Krankheiten erleidet der Urin verſchiedene chemiſche Veränderungen. In der erſten Periode des Fiebers, wenn die Hautausdünſtung gehindert iſt, wird der Urin viel wäſſeriger als im geſunden Zuſtande, färbt ſich aber bei der darauffolgenden Steigerung der Hitze des Körpers tiefer und wird, ſo wie die Krankheit vorſchreitet, immer geſättigter, auch nimmt ſein Eiweißgehalt zu. Läßt das Fieber nach, ſo wird der Urin plötzlich wieder ſauer. In der Hautwaſſerſucht ergießt ſich Serum in die Harnwege, daher der Urin ſo ſtark eiweißhaltig wird, daß er ſelbſt bei ſaurer Reaktion mit Sublimat einen reichlichen Niederſchlag gibt, wobei aber der Harnſtoff immer mehr abnimmt und zuletzt ganz verſchwindet, dagegen im geſunden

Digitized by Google

Zustande dem Urin bei der Gegenwart von viel Harnstoff der Eiweißstoff ganz fehlt. Gegen Ende der Lungensucht, so wie bei allen hektischen Fiebern bemerkt man ebenfalls das Verschwinden des Harnstoffs und Hervortreten des Eiweißes. Auch bei einem an Steinbeschwerden leidenden Mann fand Wackenroder den Urin mitunter so stark eiweißhaltig, daß er in der Siedhitze gallertartig wurde. Milchhaltiger Urin ist sowohl bei Männern als Frauen in Folge unbekannter Ursachen beobachtet worden. Ein solcher Urin setzt Rahm ab, gerinnt beim Kochen und das Coagulum verhält sich als Käsestoff. In der Gicht ist der Urin gewöhnlich sehr sauer, ausgenommen während der Paroxysmen, wo er neutral oder alkalisch wird. In der Gelbsucht enthält er den Farbstoff der Galle; beim Blasencatarrh ist er sauer; im Nervenfieber gibt er ein starkes Sediment von Harnsäure. Urin während eines chronischen Erbrechens war von kohlens. Ammoniak alkalisch. Der bei Leberkrankheiten sich in Menge im Urin bildende Niederschlag war aus Harnsäure, harns. Natrum, einem rothen Farbstoff und Blasenschleim zusammengesetzt. Bei krampfhaften und hysterischen Leiden wird der Urin oft klar, hell, farblos und ist nur eine sehr wässerige Auflösung von Harnsalzen mit außerordentlich geringer Menge organischer Substanz, bei gänzlichem Mangel an Harnstoff. Der Urin Cholerakranker war nach Dulk von derselben chemischen Beschaffenheit als der der Gesunden, nur enthielt er Harnsäure und Harnstoff in weit geringerer Menge; seine saure Reaktion gieng nicht wie sonst in alkalische über, wegen des geringen Harnstoffgehalts. — Chevallier fand manchen Urin kranker Personen nach Moschus riechend und glaubt, daß sich diese Substanz im thierischen Organismus durch krankhafte und besondere Umstände bilden könne. — Ein von Gmelin untersuchter Urin, der nach einem Anfall von Magenkrampf gelassen worden war, enthielt Harnsäure, Purpursäure und verändertes Gallenbraun. — Morin fand den Urin eines Kranken, dessen Magen in Folge zu langen Gebrauchs der Spongia usta afficirt war, alkalisch; derselbe gerann beim Abdampfen zu einer Gallerte, welche sich in Wasser löste, von Alkohol unverändert und von Säuren gallertartig, in Wasser unlöslich gefällt wurde. Außer diesem gallertf. Natrum enthielt der Urin noch viel kohlens. Natrum, Harnstoff u. s. w. Der Kranke hatte viel Sodawasser getrunken und viel Möhren gegessen. Nach 10 Tagen, während der Patient statt des Sodawassers Selterserwasser getrunken hatte, war der Urin nicht mehr alkalisch. Er enthielt eine eigenthümliche Substanz, die manche Eigenschaften des Pectins zeigte, aber von demselben doch sehr verschieden war, und wahrscheinlich aus den Möhren abstammte.

Am merkwürdigsten ist jedoch diejenige Veränderung, die der Urin bei der Zucker-Harnruhr (Diabetes mellitus) erleidet, wo er statt des Harnstoffs eine nicht unbedeutende Menge Krümmelzucker enthält. Im ersten Zeitpunkt dieser Krankheit wird der Urin meistens in größerer Menge als gewöhnlich ausgesondert, so daß bald alles mit den Nahrungsmitteln in den Körper gelangte Wasser auf diese Weise entfernt und dadurch die Hautaus-

Digitized by Google

dünstung völlig unterdrückt wird. Das spec. Gew. steigt mit dem allmählig zunehmenden Zuckergehalt und erreicht zuletzt 1,050, während in demselben Verhältniß, als der Zucker zunimmt, der Harnstoff verschwindet und umgekehrt. Solcher Urin ist trüb, weißgelblich, süßschmeckend und wie abgerahmte Milch riechend; er enthält die unorganischen Salze in ihren normalen Verhältnissen, aber durch die größere Menge Wasser in sehr verdünntem Zustande. Gegen Ende der Zuckerharnruhr, wenn hectisches Fieber sich einzustellen beginnt, wird der Urin eiweißhaltig und geht nun von selbst in die geistige Gährung über, während der frühere nur bei Zusatz von Hefe gährt. Aus dem bis zur Trockenheit abgedampften diabetischen Urin läßt sich mittelst Alkohol der Zucker in Vereinigung mit einer extractartigen thierischen Materie ausziehen, aus welcher geistigen Lösung der Harnzucker entweder in körnigen Krystallen ausscheidet, oder sich als honigartige Masse absetzt. Nimmt die Krankheit eine günstige Wendung, so nimmt der Zucker ab und es erscheint Eiweiß und zugleich etwas Harnstoff im Urin, wodurch der specifische Harngeruch und ein geringeres spec. Gew. des Harns wieder hergestellt wird. Nach **Meißner** enthielt ein diabetischer Urin 0,34 in Äther lösliche Substanzen, als: Harnstoff, Milchsäure, milchs. Kali und extractartige Materie; 7,06 in Alkohol lösliche Stoffe, als: Harnzucker, extractive Substanzen und Salze; 1,37 in Wasser lösliche Materien, als: extractartige Substanz und Salze; 0,34 Harnschleim und Knochenerde nebst Spuren von Eisenoxyd; 91,19 Wasser. **Lehmann** fand darinnen auch Harnbenzoesäure. **Hünefeld** (Journ. für pract. Ch. VII. 42) hat ein Reagens für die diabetische Beschaffenheit des Urins angegeben, nemlich Chromsäure, wovon etwa 6 Tropfen in 4 Unzen Urin getropft und damit ins Fenster gestellt werden. Die Flüssigkeit färbt sich nach einer Weile anfänglich braun und am Ende schmutzigbraun, was sehr rasch vor sich geht, wenn das Gemisch gelinde erwärmt wird. Diese Veränderungen entstehen nicht im gesunden Harn, auch nicht, wenn Traubenzucker, Manna, Honig, Milchzucker und dergleichen darin aufgelöst werden. — Nach **Runge** ist die Schwefelsäure ein empfindliches Reagens für Zucker. Löst man in 1000 gesunden Harns 1 Zucker auf, befeuchtet damit eine mittelst Dampf geheizte Porcellanplatte und bringt, wenn die Flüssigkeit eingetrocknet ist, einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure darauf, so macht sich die Gegenwart des Zuckers durch die eintretende Schwärzung bemerkbar. Harn ohne Zucker wird mit Schwefelsäure bei 80° bloß orange gefärbt. Diabetischer Urin zeigt bei dieser Prüfungsart seinen Zuckergehalt sogleich an. Im Diabetes insipidus findet sich im Urin kein Zucker, aber viel extractive, dem Fleischextract ähnliche thierische Substanz, auch häufig viel Eiweiß; anfangs reagirt dieser Urin sauer, verliert aber allmählig seine Harnsäure fast ganz, so daß selbst nach Zusatz einer Säure keine Harnsäurekrystalle sich ausscheiden. — **Bouchardat** (Centr. B. 1838 S. 383) behauptet, daß der Zucker des diabetischen Urins im geraden Verhältniß zu den von dem Kranken genossenen zuckrigen oder stärkmehlhaltigen Nahrungsmitteln stehe, nach welchen

Digitized by Google

Substanzen die Kranken besondern Appetit zeigen. Das Stärkmehl werde nicht bloß durch Diastase, sondern auch durch Hefe, Eiweiß, Faserstoff u. s. w. in Zucker verwandelt. Der Durst der Kranken stehe im Verhältniß zu der Menge der genossenen Nahrungsmittel obiger Art. Man brauche daher nur alle zucker- und stärkmehlhaltigen Nahrungsmittel und den größten Theil des Getränks zu entziehen, um den Diabetes zu heilen. Die geschmacklose Varietät des Diabetes gebe ebenfalls einen zuckerhaltigen Urin, der daraus dargestellte Zucker sey geschmacklos, werde aber durch Schwefelsäure in süßen Zucker verwandelt und habe dann ganz dieselbe Zusammensetzung wie der süße Harnzucker und Stärkzucker. Zuweilen bilden sich auch bei Krankheiten im Urin eigenthümliche stickstoffhaltige farbige Substanzen; so beobachtete Spangenberg einen blauen Urin, der in der Ruhe einen schönen berlinerblaugefärbten Stoff absetzte. Die schwer löslichen Bestandtheile des Urins schlagen sich bisweilen nieder, entweder weil sie in so großer Menge abgesondert werden, daß sie in der vorhandenen Menge Flüssigkeit nicht gelöst bleiben können, oder weil die Menge der freien Säure im Urin nicht hinreicht um die Erdsalze gelöst zu erhalten, oder weil durch krankhafte Thätigkeit der Nieren ungewöhnliche, im Harn schwer lösliche, sich daraus abscheidende Substanzen abgesondert werden. Dergleichen Substanzen gehen entweder in Pulverform mit dem Urin ab, oder sie setzen sich als kleine Massen unmittelbar im Nierenbecken ab, nach einiger Zeit durch die Harnleiter in die Harnblase gehend, aus welcher sie mit dem Urin ausgeleert werden. Tritt aber der Fall ein, daß ein Korn oder ein kleiner Stein in dem Nierenbecken, in den Harnleitern, der Blase zurückbleibt, so bildet er nun den Kern für die langsamere schichtenweise Absetzung schwer löslicher Bestandtheile des Urins, deren Niederschlagung er nun selbst veranlaßt, wenn der Urin gleich davon nicht mehr enthält, als er aufgelöst erhalten kann. Die pulverförmigen Niederschläge bestehen gewöhnlich aus Harnsäure; sind sie aber schleimig und erlangen erst beim Trocknen eine erdige Beschaffenheit, so bestehen sie aus phosphorsauren Erdsalzen. Diesem Niederschlag sehr ähnlich ist das beim Catarrh der Schleimhaut der Harnblase sich ausscheidende Harnsediment; es ist aber Harnblasenschleim. Bisweilen sind die Niederschläge feinkörnig, krystallinisch (Harngries), meistens aus kleinen gefärbten Krystallen (saurem harns. Ammoniak), seltener aus kleinen braungrauen oder weißgrünlichen Krystallkörnern (oxalsaurer Kalkerde), oder aus kleinen weißen Krystallen (phosphors. Ammoniak-Bittererde) bestehend. Die innerhalb der Harnorgane gebildeten, in größern Massen zusammenhängenden, verschieden gefärbten, meistens einförmig geformten Konkretionen heissen Blasensteine (Harnsteine). Ihre Gestalt ist gewöhnlich eiförmig; sind hingegen mehrere vorhanden, so bekommen sie durch Reiben Flächen und Winkel. Theilt man einen Harnstein mittelst einer feinen Säge durch den Mittelpunkt in zwei Hälften, schleift und polirt die neue Fläche mit Wasser und mit dem beim Sägen abgefallenen Pulver, wodurch die innere Struktur des Steins sichtbar wird, so zeigt er gewöhnlich in der Mitte

Digitized by Google

einen Kern, umgeben von Schichten von ungleicher Dicke, welche bisweilen unter sich von ganz verschiedener chemischer Beschaffenheit sind, nicht selten jedoch aus denselben Substanzen bestehen, die sich nur schichtweise in getrennten, oft sehr leicht ablösbaren Lagen von verschiedener Dicke abgesetzt haben.

Den Bestandtheilen nach unterscheidet Marcet folgende Harnsteine: 1) vorzüglich aus Harnsäure, 2) aus phosphorsaurer Kalkerde, 3) aus phosphors. Ammoniak-Bittererde, 4) aus Knochenerde und phosphorsaurer Ammoniak-Bittererde, 5) aus sauerkleesaurer Kalkerde und 6) aus Blasenoxyd bestehende Steine, dann 7) zusammengesetzte, in bestimmten Schichten gebildete und 8) zusammengesetzte aber innig gemengte Steine. Zu diesen letztern werden alle diejenigen Harnsteine gezählt, bei welchen die chemische Untersuchung die verschiedensten Harnconcretionen nachweist.

Der Urin der fleischfressenden Säugethierer ist dem menschlichen Urin sehr ähnlich; der Urin der grasfressenden Säugethiere reagirt dagegen alkalisch (enthält also weder phosphors. Kalkerde noch phosphorsaure Bittererde), hält etwas Harnstoff aber keine Harnsäure, wohl aber bisweilen Hippursäure (Harnbenzoesäure), die vorzüglich im Pferdurin vorkommt und darin an Natrum gebunden ist. Der Urin der Katzen zeichnet sich durch einen äußerst stinkenden Geruch aus, welcher lange an den damit benetzten Gegenständen haftet.

Die Urinsäure, Blasensteinsäure, Harnsäure, (Acidum uricum) macht den Hauptbestandtheil des Harns der niedrigen Thierklassen aus und ist auch im menschlichen Urin und dem der fleischfressenden Thiere enthalten. Die Excremente vieler Vögel und der Schlangen bestehen größtentheils aus dieser Säure, so wie sie auch in den meisten menschlichen Harnsteinen den größten Antheil ausmacht. Man kann sie aus dem Bodensatz, welcher sich aus dem menschlichen Urin beim Erkalten absetzt und freie Urinsäure enthält, und aus denjenigen Harnsteinen, in denen sie reichlich vorkommt, darstellen; am vortheilhaftesten geschieht dieß aber aus den Excrementen von Krähen und andern Vögeln, welche da, wo sich diese Vögel aufhalten, z. B. in Thürmen, in großer Menge sich anhäufen, oder aus den Excrementen größerer Schlangen, welche die Leute, die damit herumreisen, aufzusammeln pflegen. Liegen diese Excremente lange der Luft ausgesetzt, so verwandeln sie sich überdieß ganz in saures harnsaures Ammoniak, wie der Guano auf den von vielen tausend Seevögeln bewohnten Südseeinseln zeigt. Aus diesem Ammoniaksalz wird die Harnsäure auf die Weise dargestellt, daß man dasselbe zuerst mit Alkohol auskocht, den Rückstand sorgfältig mit kaltem Wasser abwäscht, so lange, bis dieses nicht mehr gefärbt wird, dann das gereinigte Salz in kochendem Wasser vertheilt und unter beständigem Umrühren eine Auflösung von Ätzkali in kleinen Antheilen nach und nach hinzusetzt, bis die Auflösung des Salzes erfolgt ist. Aus der noch heiß filtrirten Flüssigkeit sondert sich beim Erkalten sehr reines harnsaures Kali aus, welches man auf einem Filter sammelt, mit kaltem Wasser auswäscht, in kochendem

Digitized by Google

Waſſer auflöſt und die noch heiße Auflöſung durch hinzugeſetzte Salzſäure zerlegt. Die Harnſäure, anfangs gallertartig niederfallend, verwandelt ſich ſchnell in kleine glänzende Schuppen, welche man mit verdünnter Salzſäure auskocht und dann mit Waſſer auswäſcht. — Nach Henry läßt ſich Harnſäure auch ſo gewinnen, daß man zu friſchem Urin Bleieſſig oder Bleioxydhydrat ſetzt, den Niederſchlag wohl auswäſcht und dann durch ſucceſſive Behandlung mit kohlenſ. Kali in der Wärme und überſchüſſige Salzſäure die Harnſäure abſcheidet. Die reine Harnſäure kryſtalliſirt in blendendweißen ſilberglänzenden, harten Schuppen oder Blättchen; ſie hat weder Geruch noch Geſchmack, iſt kaum in Waſſer auflöslich, da ſie von kaltem Waſſer 10,000 Theile, von kochendem etwas weniger erfordert und löſt ſich auch nicht in Alkohol und Äther. Sie iſt aber leicht auflöslich in einer wäſſerigen Auflöſung des Borax. 2 Loth Waſſer, die 4 Gran Borax gelöſt enthalten, nehmen bei + 28—30 R. ſehr viel Harnſäure ſchnell und vollſtändig auf; weniger eine concentrirtere Löſung. Durch eine Löſung von 1 Th. Borax in 120 Th. Waſſer kann man im Kochen auf die leichteſte Weiſe aus allen harnſäurehaltigen Vogelexcrementen die Harnſäure vollſtändig ausziehen und dann durch Eintragen der filtrirten Flüſſigkeit in kalte Salzſäure rein abſcheiden. Feuchtes Lakmuspapier wird von ihr geröthet. Wird die gut getrocknete Säure in einem Deſtillirapparat erhitzt, ſo liefert ſie kein flüſſiges Produkt, dafür aber anfangs eine große Menge Blauſäure, etwas Ammoniak und ein Sublimat, welches bald erhärtet und aus Harnſtoff beſteht, der ſich aus dem Ammoniak und der Cyanſäure, die ſich zugleich entwickeln, erzeugt hat. Erwärmt man dieſes Sublimat bei der Fortſetzung der Deſtillation ſelbſt oder nachher, ſo wird der Harnſtoff in Cyanurſäure und Ammoniak zerlegt. Je nachdem man alſo die Zerſetzung leitet, würde man im Stande ſeyn, Blauſäure, Ammoniak und Harnſtoff, oder Blauſäure, Ammoniak und Cyanurſäure zu erhalten; in der Retorte bleibt Kohle zurück. Vor dem Löthrohr entwickelt ſich nur äußerſt wenig Rauch ohne Flamme, verbreitet aber den Geruch nach Cyan und hinterläßt nur wenig Kohle. Erhitzt man trockne Urinſäure in trocknem Chlorgas, ſo verſchwindet ſie bis auf einen geringen kohligen Rückſtand, indem Salzſäure und Cyanſäure ſich bilden; bei der gewöhnlichen Temperatur verändert ſie ſich nicht im Chlorgas. Angefeuchtet ſchwillt ſie auf, entwickelt unter Aufblähen Kohlenſäure und Cyanſäure und löſt ſich in Waſſer vollkommen auf; die Auflöſung enthält Chlorwaſſerſtoffſäure, Ammoniak und Sauerkleeſäure. Beim Erhitzen mit Salpeterſäure wird die Harnſäure zerſetzt; wenn man aber Harnſäure mit Salpeterſäure, welche man mit 5 bis 6 Theilen Waſſer verdünnt hat, übergießt und gelinde erwärmt, ſo wird die Harnſäure mit ſchwachem Aufbrauſen aufgelöſt, indem Stickgas und Kohlenſäure ſich entwickeln. Die Auflöſung enthält eine eigene Säure (Purpurſäure), eine organiſche Subſtanz, welche unter gewiſſen Umſtänden roth wird, Harnſtoff und etwas Oxalſäure. Vorſichtig abgedampft, wird dieſe Auflöſung beim Eintrocknen ſchön roth; wird ſie mit Ammoniak geſättiget, ſo findet dieſes gleichfalls

Digitized by Google

statt. Man benutzt dieses Verhalten der Harnsäure zur Salpetersäure, um in thierischen flüssigen und festen Substanzen die kleinsten Spuren von Harnsäure zu entdecken. Die rothe Färbung wird durch Digeriren mit thierischer Kohle weggenommen und durch freie Säuren, besonders Wasserstoffsäuren, und durch die Alkalien zerstört. Bei überschüssiger Salpetersäure entsteht nur sauerkleesaures und salpetersaures Ammoniak. Die Harnsäure ist eine schwache Säure und bildet pulverige schwerlösliche Salze. Das harnsaure Kali ist nur in 480 Theilen kalten Wassers löslich; im heißen Wasser ist es löslicher. Das Natrumsalz und Ammoniaksalz ist dem vorigen ähnlich. Das neutrale harnsaure Natrum ist zuweilen in gichtischen Concretionen enthalten. Die harnsauren Salze verhalten sich in der Hitze wie die reine Säure. — Die Harnsäure ist zusammengesetzt aus 5 At. Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff, 4 At. Stickstoff und 3 At. Sauerstoff. — Macht man nach Liebig und Wöhler die Harnsäure zu einem dünnen Brei, erhitzt diesen fast zum Sieden und setzt nach und nach feingeriebenes Bleihyperoxyd zu, so entwickelt sich unter Aufschäumen Kohlensäure, die Masse verdickt sich und die Farbe des Hyperoxyds verschwindet. Wird nun unter stetem Erhitzen und Erneurung des Wassers von letzterm so viel zugesetzt, bis die Farbe einen kleinen Überschuß anzeigt, dann siedendheiß und der Rückstand einigemal mit siedendem Wasser ausgewaschen, so setzen sich beim Erkalten aus der farblosen Flüssigkeit schwachgelbliche, harte, glänzende Krystall von Allantoin (Allantoisäure) ab und später beim weitern Abdampfen erscheinen Krystalle von Harnstoff, welche von den letzten Resten Allantoin durch Alkohol oder kaltes Wasser getrennt werden können. Die auf dem Filter befindliche weiße Masse besteht aus sauerkleesaurem Bleioxyd. Die alleinigen Produkte der eben beschriebenen Zersetzung der Harnsäure sind: Kohlensäure, Sauerkleesäure, Harnstoff und Allantoin. — Mit dem Namen Harnoxyd bezeichnen Liebig und Wöhler diejenige Substanz, welche Stromeyer in einem glatten, blättrigen, braunen menschlichen Harnstein fand und Xanthoxyd nannte. Es unterscheidet sich von der Harnsäure nur dadurch, daß es ein Atom Sauerstoff weniger enthält als die Säure. In heißer Salpetersäure löst es sich ohne Gasentwicklung auf, beim Verdunsten der Auflösung eine lebhaft zitronengelbe Masse hinterlassend, die von Wasser mit lichter, von Ätzlauge aber mit tief rothgelber Farbe aufgelöst wird. — Bei der trocknen Destillation verhält es sich insofern der Harnsäure ähnlich, als es dabei viel Blausäure erzeugt; aber das sich dabei entwickelnde Empyreuma hat einen andern, thierischen Geruch, ähnlich wie von destillirtem Horn. Zugleich bildet sich ein Sublimat von kohlens. Ammoniak, aber kein Harnstoff.

Die Allantoisäure, von Liebig und Wöhler mit dem Namen Allantoin bezeichnet, ist in der allantoischen Flüssigkeit der Kühe enthalten und wird durch Verdampfen derselben in unreinen, durch Umkrystallisiren aber in reinen Krystallen erhalten. Die Krystalle sind 4seitige Nadeln, wasserhell, perlglänzend, geruchlos und geschmacklos, luftbeständig und bei + 20° in 160 Theilen Wasser löslich. Mit den Basen gibt das Allantoin

keine solche Verbindungen, daß es den Säuren beizuzählen sey; nur mit Silberoxyd gibt es eine weiße, durch verdünnte Säuren zersetzbare Verbindung, wenn man eine heiße Allantoinlösung mit Silbersalpeter vermischt und tropfenweise Ammoniak zusetzt. In der Hitze liefert es, ohne zu schmelzen, viel kohlensaures und blausaures Ammoniak, Kohle zurücklassend. Ätzende Alkalien zersetzen es in der Hitze in Ammoniak und Sauerkleesäure. Mit Vitriolöl erhitzt gibt es schwefelsaures Ammoniak. Es ist zusammengesetzt aus: 4 At. Kohlenstoff, 4 At. Stickstoff, 6 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff.

Die Purpursäure (Acidum purpuricum) bildet sich, wie oben bei der Harnsäure erwähnt wurde, durch Einwirkung der Salpetersäure auf letztere. Um die Säure darzustellen wird die durch Auflösen der Harnsäure in Salpetersäure erhaltene Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt, wo sich purpursaures Ammoniak in rothen Krystallen abscheidet; man mengt dieses Salz mit Kali, erwärmt es gelinde damit, bis das Ammoniak fortgeht, wobei auch die rothe Farbe verschwindet und fällt aus dem in kochendem Wasser gelösten Kalisalz die Säure durch verdünnte Schwefelsäure. Die Purpursäure stellt ein weißes Pulver oder gelblichweiße seidenglänzende Blättchen dar, sie ist geschmack- und geruchlos, nur in 10,000 Theilen Wasser beim Erwärmen auflöslich, in Alkohol unlöslich und reagirt nur schwach auf Lakmus. In Vitriolöl löst sie sich unzersetzt und wird daraus durch Wasser gefällt. Mit Salpetersäure erhitzt, wird sie in Sauerkleesäure verwandelt; bei gewöhnlicher Temperatur aber wird sie unzersetzt darin aufgelöst, aus welcher Auflösung beim Verdampfen eine Verbindung dieser Säure mit Salpetersäure, nach vorherigem Erhitzen hingegen eine Verbindung von Sauerkleesäure und Salpetersäure herauskrystallisirt. Die alkalischen purpursauren Salze sind sehr schwer löslich in Wasser, das Kalisalz in 1000 Theilen, das Natrumsalz in 3000 und das Ammoniaksalz in 1500 Theilen. Auch die farblose Säure bildet mit Ammoniak eine dunkelrothe Flüssigkeit, aus der beim gelinden Verdampfen das Ammoniaksalz in goldgrünen glänzenden Krystallen anschießt. In der Hitze wird die Purpursäure zerstört. Sie ist zusammengesetzt aus 18 At. Kohlenstoff, 12 At. Stickstoff, 12 At. Wasserstoff, 12 At. Sauerstoff. — Der rothe Bodensatz, Sedimentum lateritium, im kritischen Urin der Fieberkranken wurde unter dem Namen rosige Säure lange für eine eigene Säure gehalten, ist aber entweder gefärbte Harnsäure oder gefärbtes harnsaures Ammoniak.

Die im 1. Band S. 44 erwähnte Hippursäure, Harnbenzoesäure wird erhalten, wenn man Pferdurin bis auf ein Zehntel eindampft, mit Salzsäure versetzt, wo nach einiger Zeit ein gelblichbrauner Niederschlag entsteht, diesen in Kalkmilch auflöst, zu der kochenden Auflösung Chlorkalk hinzusetzt, bis der Uringeruch verschwunden ist, hierauf die Flüssigkeit mit thierischer Kohle digerirt, noch warm filtrirt und mit Salzsäure versetzt; wo beim Erkalten die Säure in langen, farblosen Nadeln krystallisirt. Sie ist geruchlos, von salzigem, etwas kratzendem Geschmack und saurer Reaktion.

Digitized by Google

Bei gewöhnlicher Temperatur erfordert sie 400 Theile Wasser zur Auflösung; in kochendem Wasser und in Alkohol ist sie jedoch viel leichter auflöslich. Aus ihrer Auflösung erhält man sie beim Erkalten oder Verdunsten in gut ausgebildeten Krystallen, welche kein Wasser enthalten. Nasses Lakmuspapier röthet sie stark. Bei gelinder Hitze schmilzt sie, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und wird, stärker erhitzt, zerlegt. Es sublimirt sich zuerst eine krystallinische Masse, welche aus Benzoesäure und benzoesaurem Ammoniak besteht; nachher geht eine Flüssigkeit über, welche beim Erkalten zu einer harzigen Masse erstarrt; der Rückstand in der Retorte gibt beim Glühen Blausäure und zuletzt bleibt eine poröse Kohle zurück. Die Schwefelsäure löst die Harnbenzoesäure auf und damit erhitzt zersetzt sie sich, wobei Benzoesäure sich entwickelt. Wird sie mit überschüssigem Kalk allmählig erhitzt, so liefert sie, wie die benzoesauren Salze überhaupt, kohlensaure Kalkerde, die weder Kohle noch Cyancalcium enthält, als Rückstand, während Benzingas (s. 1. B. S. 45) und Ammoniakgas in der Vorlage sich verdichten und ein Gasgemenge entweicht. Die Harnbenzoesäure besteht aus 18 At. Kohlenstoff, 2 At. Stickstoff, 18 At. Wasserstoff, 6 At. Sauerstoff. Es wäre möglich, daß die Hippursäure eine Verbindung von Benzin mit einer thierisch organischen Substanz darstellte.

Die Cyanursäure (Acidum cyanuricum) ist, wie bereits bei Betrachtung des Harnstoffs erwähnt worden, ein Produkt der Einwirkung der Hitze auf denselben. Sie wird erhalten, wenn man Harnstoff oder, was dasselbe ist, cyanursaures Ammoniak in einem Destillirapparat so lange erhitzt, als Entwicklung von Ammoniak stattfindet, wo die Cyanursäure als ein schmutzigweißes Pulver zurückbleibt. Man erhält sie rein, wenn man sie in heißem Vitriolöl auflöst, zu der Auflösung so lange Salpetersäure hinzufügt, bis die fremden Beimengungen zerstört sind und die Säure durch Wasser ausfällt. Die Cyanursäure krystallisirt aus ihrer heißen Auflösung in Wasser in geschobenen vierseitigen Prismen, welche 21,56 Wasser enthalten, welches sie, der Luft ausgesetzt, verlieren, indem sie dabei zerfallen. Beim Siedpunkte des Quecksilbers sublimirt 1 Theil in glänzenden Nadeln, größtentheils geht sie aber in wasserhaltige Cyansäure über. Sie hat keinen Geruch und kaum einigen Geschmack und ist in heißem Wasser in weit größerer Menge auflöslich, als in kaltem Wasser. Sie löst sich unter Mitwirkung der Wärme in Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure auf, aus der Auflösung in Vitriolöl wird sie beim Erkalten wasserfrei erhalten. Mit den Alkalien bildet sie Salze, welche nicht detoniren und beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung in Cyansäure übergehen. Sie besteht aus 3 At. Kohlenstoff, 3 At. Stickstoff, 7 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff.

Vinum. Wein.

Der Wein wird, wie bekannt, aus dem ausgekelterten Saft der Trauben, dem sogenannten Moste, mittelst der geistigen Gährung (s. 1. B. S.

Digitized by Google

294) erhalten. Der Weinstock hat, wie alle andern Naturerzeugnisse, gewisse Himmelsstriche, unter welchen er vorzüglich gedeiht. Ein wärmeres Klima ist in der Regel dem Weinstock günstiger, weil dieses die Erzeugung des Zuckers in den Trauben begünstigt, wodurch bei der nachherigen Gährung ein stärkerer Wein erhalten wird, während in kälteren Gegenden, wo sich nur wenig Zucker in den Trauben erzeugt, ein schwächerer Wein gewonnen wird. Es ist auch eine bekannte Sache, daß heiße und trockne Sommer süßere und wohlschmeckendere Trauben und demnach geistreichere und vorzüglichere Weine geben, als kalte und nasse Sommer. Indessen hängt die Güte des Weins auch von der Eigenthümlichkeit der Traube ab, von der es zahlreiche Spielarten gibt, so wie von der Lage und Beschaffenheit des Bodens, worauf der Weinstock wächst, denn nicht nur jedes Land und jede Gegend bringt verschiedene Weine hervor, sondern auch die Weine einer Gegend sind nach der Lage oft sehr verschieden. Dann gehört zur Güte des Weins auch ein richtiges Verhältniß seiner Bestandtheile, und dieses hängt von der Grundmischung des Mostes selbst ab. Was die Bereitung des Weins anbelangt, so werden zur Zeit der Reife die Trauben gelesen, dann zuerst in den Tretbütten durch Treten mit hölzernen Schuhen zerquetscht, hierauf in einer Presse (Weinkelter) ausgepreßt und sämmtlich erhaltener Saft (Most) in Kufen von Holz oder Stein (auch in Fäßern), die in Kellern stehen, der Gährung bei 10 bis 25° überlassen. Zuweilen wird der beim Treten vor dem Auspressen von selbst ablaufende Saft (Vorlaß) besonders der Gährung unterworfen, er soll aber einen nur wenig haltbaren Wein liefern. Die bald in dem Most beginnende Gährung, welche unter den im 1. B. S. 294 beschriebenen Erscheinungen erfolgt, hält eine geraume Zeit lang an und wenn sie abzunehmen anfängt, so bringt man sie wieder dadurch in den Gang, daß man die gährende Masse umrührt. Ist nun auch die auf diese Weise erneuerte Gährung beendigt und hat sich die Flüssigkeit, welche nun den Wein darstellt, geklärt, so wird sie jetzt auf Tonnen oder in Fässer gelassen. Da in dem jungen Weine sich noch unzersetzter Zucker nebst Gährungsstoff befindet, so beginnt auf dem Faß noch eine Gährung, die jedoch langsam und ohne auffallende Erscheinungen erfolgt, in deren Folge sich aber Hefe ausscheidet und gleichzeitig mit dem auskrystallisirenden Weinstein zu Boden setzt, dessen Auflöslichkeit in dem Wein sich in demselben Grade vermindert, in welchem der Alkoholgehalt des Weins durch die Nachgährung zunimmt. Alte Weine besitzen daher nicht mehr die Süßigkeit der jungen Weine und Farbe, Geruch und Geschmack sind stärker als bei diesen. Mit dem Weinstein ist aber außer der Hefe auch weinsteinsaure Kalkerde, Farbstoff, Apothema und andere fremdartige Substanzen, die beim Abziehen der gegohrnen Flüssigkeit auf Fäßer mitgefolgt sind, verbunden. Die beßern Weinsorten werden zuletzt auf Flaschen gezogen und gut verkorkt; sie gewinnen noch an Güte durch langes Aufbewahren, wenn die Flaschen so gelegt werden, daß der Kork sich feucht erhält und luftdicht schließt. Auch hiebei setzt der Wein häufig noch mehr Weinstein ab, was aber nicht einem durch Nach-

Digitized by Google

gährung vermehrten Gehalt an Alkohol, sondern nur der Ruhe zuzuschreiben ist, indem sich weder Hefe absetzt noch Kohlensäure entwickelt. Die verschiedene Farbe der Weine hängt größtentheils von der farbigen Substanz der äußern Schale der Trauben und den in dem Saft enthaltenen extractiven Produkten her. Man erhält daher aus rothen Trauben nur dann rothe Weine, wenn man die äußern Schalen der Trauben, die den Farbstoff enthalten, in der gährenden Flüssigkeit läßt, so daß derselbe ausgezogen werden kann. Wenn man aber den Saft gleich nachdem die Frucht zerstampft ist abgießt und in Fäßern zur Gährung hinstellt, so erhält man auch aus rothen Trauben weißen Wein. — Die Bereitung der mousirenden Weine beruht darauf, daß man den aus den mit der größten Sorgfalt ausgelesenen besten Trauben gewonnenen Most die Gährung nicht ganz zu Ende gehen läßt, sondern ihn, nachdem er mit Hausenblasenlösung geklärt worden, in recht starke Flaschen füllt. Die Kohlensäure wird dadurch gezwungen, sich in dem Wein aufzulösen, und übt dann zugleich auf die Flüssigkeit einen solchen Druck aus, daß die Gährung aufhört. Die Flaschen werden senkrecht, den Kopf nach unten, in Gerüsten aufgestellt, damit sich der in Folge der Gährung ausgeschiedene Bodensatz auf dem Pfropf ablagere. Nach etwa 6 Monaten (während welcher Zeit bald mehr bald weniger Flaschen durch Zerspringen zu Grunde gehen) wird der Pfropf ausgezogen, wobei der Wein herausbraust und die im Hals der Flasche befindlichen Unreinigkeiten heraustreibt, worauf die Flaschen nachgefüllt und wieder luftdicht verschlossen werden, zu welchem Zweck man gegenwärtig statt des Harzes dünne Bleiplatten anwendet. Beim Öffnen der Flaschen erregt die große Menge der sich gasförmig entbindenden Kohlensäure den perlenden Schaum; auch beginnt jetzt in der Flüssigkeit die zurückgehaltene Gährung aufs neue. — Die süßen Weine, welche die südlichen Länder liefern, sind mit Zucker so übersättigt, daß die Gährung ihn nicht ganz zersetzen kann, wo demnach nach Beendigung der sichtbaren Gährung ein großer Theil unzersetzter Zucker im Wein bleibt und ihm jene klebrige Konsistenz, jenen angenehmen, lieblich süßen Geschmack gibt, der diese Weine für den Gaumen so angenehm macht. Man erzeugt diese Weine zum Theil künstlich auf die Weise, daß man die Trauben längere Zeit am Stock hängen läßt, wo durch Einfluß der Sonne der Saft schon in den Trauben eine Concentration erfährt. — In Portugal bereitet man auch Weine ohne Gährung, indem man den Saft von zuckerreichen, von allen Kämmen und unreifen Beeren befreiten Trauben, nachdem er kaum die Gährung begonnen, in ein Faß abläßt, welches zu ¾ mit reinstem Weinbrantwein von 33° Cart. gefüllt worden. Die Gährung läßt sogleich nach; man schlägt das Faß zu und läßt den Wein nach etwa 1 Monat ab, und wenn er nicht geistreich genug ist, setzt man noch etwas Alkohol zu. Ist er nicht klar, so wird er nach einiger Zeit wieder abgelassen, bis er hell ist, worauf man ihn auf Bouteillen zieht. Dieser Wein veredelt sich mit der Zeit und dient besonders beim Dessert. Zur Erhaltung der Weine ist es nothwendig, daß die Fäßer, in denen er aufbewahrt wird,

Digitized by Google

vorher mit Schwefel eingebrannt ſind, welches auf die Weiſe geſchieht, daß man Leinwandſtreifen, welche in Schwefel getaucht worden, darin verbrennt. Dadurch wird die atmoſphäriſche Luft aus dem Faß entfernt, der Raum mit ſchwefliger Säure erfüllt und der Wein vor der Eſſiggährung geſchützt. Auch iſt es erforderlich, die Fäßer immer voll zu erhalten, ſie daher von Zeit zu Zeit immer mit Wein aufzufüllen, damit keine Luft über dem Weine im Faße ſtehen bleibt, weil der Wein durch Abdunſten ſich im Faß vermindert (zehrt). Zuweilen iſt es nöthig, die Weine durch Schönung hell zu machen, wozu man ſich am beſten der Hauſenblaſe bedient. Zu dieſem Zweck klopfe man gute Hauſenblaſe ganz klein, weiche ſie ſodann in ein wenig Waſſer ein, balle und knete die erweichte Maſſe mit den Händen zu kleinen Kugeln und weiche dieſe Kugeln alsdann in Wein ein, rühre dieſes Gemiſch öfters herum, wo eine durchſichtige Gallerte entſtehen wird, und gieße während dem Umrühren noch ſo lange Wein hinzu, bis die Maſſe die Conſiſtenz von dünnem Honig angenommen hat, in welchem Zuſtand ſie dann als Klärungsmittel dient. Auch auf dieſe Weiſe läßt ſich trüber Wein klar machen, wenn man Feuerſteine von der Größe, daß ſie durchs Spundloch gehen, glühend macht und dieſe in den Wein wirft. Die Menge der Steine richtet ſich nach der Menge und Beſchaffenheit des Weins, welcher geklärt werden ſoll. Nach Verlauf von 6 Wochen zieht man den Wein ab und wiederholt nöthigen Falls das angegebene Verfahren noch einmal. Die Feuerſteine liegen im Faß zu Boden, umhüllt mit einer dicken klebrigen Subſtanz, der Wein aber hat an Stärke zugenommen und iſt einem ältern Wein ähnlich geworden. Durch Milch läßt ſich der Wein zwar ebenfalls klären und man kann dadurch einen rothen Wein waſſerhell machen; durch die im Wein befindliche Säure gerinnt die Milch augenblicklich, der Käſeſtoff verbindet ſich mit dem Farbſtoff und ſcheidet ſich aus. Allein da das Waſſer der Milch in den Wein übergeht, ſo iſt nun das filtrirte Produkt Waſſer und Wein und letzterer hat alle Kraft verloren. — Der Wein iſt verſchiedenen Krankheiten unterworfen. Diejenigen Weine, die reich an Extractivſtoff und Farbſtoff ſind, auch viele und dicke ſchwere, klebrige Hefen abſetzen, wie die rothen Weine, gehen ſchneller in die ſaure Gährung über als diejenigen Weine, die das Produkt eines kältern Himmelſtrichs ſind. So können die Rheinweine, die wenig Extractivſtoff und noch weniger Zucker und ſchleimige Theile enthalten, bei zweckmäßiger Behandlung über ein Jahrhundert gut erhalten werden. Das Sauerwerden der Weine läßt ſich verhüten, wenn man alles dasjenige entfernt, was den Wein zu dieſer Verwandlung beſtimmen kann, wohin vor Allem gehört, daß man den Wein gehörig gegen den Zutritt der Luft und gegen die Veränderungen der Temperatur zu ſchützen ſucht. Eine andere Verderbniß der Weine beſteht in dem Schwerwerden oder Fettwerden derſelben. Nach François rührt daſſelbe von dem im Wein enthaltenen Gliadin her, und läßt ſich durch Anwendung einer Gerbſtofflöſung beſeitigen, indem der Gerbſtoff mit dem Gliadin eine unauflösliche Verbindung eingeht. Damit aber das Anhaften des Nieder-

Digitized by Google

ſchlags an die Flaſchen verhindert werde, muß man mit der Anwendung des Gerbſtoffs die Anwendung der Hauſenblaſenlöſung verbinden, jedoch letztere abgeſondert vom Gerbſtoff anwenden, damit ſie dieſen nicht niederſchlage, bevor er ſich mit dem Gliadin verbunden habe; die Hauſenblaſe befördert zugleich die Klärung und fällt den durch den Gerbſtoff in den Wein hineingebrachten Farbſtoff (Ph. Centr. B. 1830 S. 105). Duflos empfiehlt zu demſelben Zweck die Anwendung der unreifen Früchte von Sorbus domestica, die man im gepulverten Zuſtande dem Wein zuſetzt, dann alles gut umſchüttelt und ſich ſetzen läßt. Nach 14 Tagen bis höchſtens 1 Monat iſt der Wein vollkommen klar und läßt ſich auf Flaſchen füllen, ohne daß ein Zuſatz von Hauſenblaſe nöthig iſt (Ph. Centr. B. 1830 S. 318). Noch eine andere Krankheit des Weins, welche faſt immer ein ſicherer Vorbote des Sauerwerdens iſt, ſind die ſogenannten Kahnen. Sie ſcheinen allen gegohrnen Flüſſigkeiten zuzukommen und eine Vegetation und zwar ein wahrer Byſſus zu ſeyn. Sie bilden ſich in den Fäßern, ſo wie im Halſe der Flaſchen, wenn man ſie ſtehen läßt, und das beſte Mittel, ſie zu verhüten, iſt dieſes, daß man die Fäßer und Bouteillen immer voll hält, alles langſame Zapfen an denſelben vermeidet, das Faß aber, ſo man anſteckt, gleich auf einmal abzuzapfen und den Wein in Bouteillen zu füllen. Beſitzt der Wein einen Schimmelgeſchmack, ſo läßt ſich derſelbe wegnehmen, wenn man in einen ſolchen verdorbenen Wein eine entſprechende Menge reines Olivenöl gießt und damit ſchüttelt. Eben ſo wird den Fäßern der Schimmelgeruch entzogen, wenn man zuerſt das Faß wohl ausſpühlt, es trocken werden läßt und dann 4 bis 5 Unzen Olivenöl hineingießt. Die allgemeinen, übrigens ſehr veränderlichen Beſtandtheile des Weins ſind nach Beck (ſ. Journ. f. pr. Ch. V. 228) folgende: Waſſer, Alkohol, unzerſetzter Zucker, Gummi, Extractivſtoff, Pflanzeneiweiß, Eſſigſäure, Weinſtein, weinſteinſ. Kalk, weinſteinſ. Kali-Thonerde (Alaun), ſchwefelſ. Kali, Kochſalz; bei den rothen Weinen rother Farbſtoff (auch Gerbſtoff), und bei den Champagner-Weinen Kohlenſäure. Dann finden ſich in den Weinen noch ätherartige und ätheriſch-ölige Produkte. Einen Äpfelſäuregehalt, den man zeither ſowohl in dem Moſt als Wein angenommen hatte, ſtellt Rolland de Blomac (Erd. Journ. XV. 440) in Abrede; die Säure des Weins beſteht nach ihm nur in Weinſteinſäure oder Weinſtein. Der Alkoholgehalt iſt übrigens in den verſchiedenen Weinen am abweichendſten, theils nach den Klimaten und Ländern, theils für daſſelbe Land nach dem verſchiedenen Boden, verſchieden günſtiger Witterung und verſchiedener Behandlung. — Daß jedoch der aromatiſche Geruch und der eigenthümlich damit verbundene angenehme Geſchmack der beſſern Weine nicht von ihrem Alkohol, noch von irgend einer glücklichen Miſchung ihrer übrigen Beſtandtheile herrühre, ſondern in irgend einem beſondern Stoff ſeinen Sitz haben müſſe, hat man ſchon längſt vermuthet. Nach Liebig bedingt dieſen Geruch ein im Wein enthaltenes ätheriſches Öl, welches den Atherarten angehört und ſchon oben S. 92 beſchrieben worden iſt. Nach Zenneck (Repert. 8. S. 72) iſt das Weinaroma

Digitized by Google

ein den ätherischen Ölen überhaupt und insbesondere solchen, die, wie z. B. das Zimmtöl, eine Säure zur Grundlage haben, ähnlicher Stoff, der nicht erst bei der Weingährung entsteht, sondern schon in den Trauben gegeben seyn muß, da er sich schon aus ungegohrnem Wein darstellen läßt. Als nehmlich derselbe ungegohrnen Weinmost bei gelindem Feuer, wobei das Kochen vermieden wurde, bis zur Eintrocknung abdampfte und den erhaltenen dicken Syrup mit Äther digerirte, so erschien nach Abdunstung des Äthers aus diesem Auszug eine säuerlich und bitter schmeckende Flüssigkeit von grünlichter Farbe und aromatischem Geruche, die nach ihrer Eindickung durch kalten Alkohol in eine aufgelöste gelbliche Flüssigkeit und in ein zurückbleibendes grünes Öl zerfiel und wovon die erstere ihren Geruch behalten hatte. Die Menge dieses Aromas ist in den Weinen jedenfalls sehr klein und seine Beschaffenheit in den verschiedenen Trauben und Weinsorten soll, wo nicht dieselbe, doch wahrscheinlich ähnlicher Art seyn; die Siedhitze und Verdampfbarkeit desselben liegt übrigens ziemlich hoch, wenigstens über der des Alkohols, da es sonst mit diesem ganz bei der Destillation übergehen würde. Ob aber der eigentliche Riechstoff, das Weinbouquet, mit diesem Öl identisch sey, ist noch keineswegs entschieden; die Erfahrung hat gelehrt, daß der edelste Riechstoff gewöhnlich nur mit solchen Weinen verbunden ist, die in kälterem Himmelsstrich wachsen. — Moste, welche zu reich an solchen Bestandtheilen sind, die ein warmer Himmelsstrich erzeugt, kommen durch die große Hitze, die in der Masse entsteht, in eine zu heftige Gährung und dadurch verfliegt das zarte Aroma der Trauben, während dasselbe bei den ärmern Mostarten durch einen langsamern Gang und weit geringere Erhitzung der gährenden Masse besser erhalten und inniger mit der Flüssigkeit verbunden bleibt. Was das Verhältniß des Fuselöls (s. S. 250) zum Weine anbelangt, so ist es nicht wahrscheinlich, daß dieses auf den Geruch und Geschmack des Weins einen Einfluß ausübt. — Das Fermentol, welches sich dem Weinaroma anschließt, ist S. 253 d. B. beschrieben worden. Man kann dem Wein auch ein angenehmes Parfüm ertheilen, wenn man nach einer Angabe im Journ. des conn. usuelles 1831. Juillet p. 26 sorgsam und vorsichtig Weinblüthen des Morgens, wenn der Thau gefallen ist, auf die Weise sammelt, daß man mit einem kleinen Stabe schwach an den Weinstock schlägt und die aufgeblühten Blüthen in einen darunter gehaltenen Korb, worin sich ein Blatt Papier befindet, fallen läßt, die Blüthen im Schatten trocknet, sie pulvert und an einem trocknen Ort aufbewahrt. Bei der Weinlese nimmt man eine gewisse Quantität dieser pulverisirten Blüthen und thut sie in ein zugebundenes Säckchen, das man in der Tonne aufhängt, worin der Wein gährt. Für ein Faß von 6 Hottes ist eine Unze desselben erforderlich. Noch beßer ist es, die getrocknete Blüthe in Brantwein maceriren zu lassen und die erhaltene Tinktur in die Fäßer zu thun.

Zu den officinellen Weinen gehören folgende: 1) Französische Weine; unter diesen nehmen die Bordeaurweine die erste Stelle ein. Sie beßtzen einen großen Reichthum an Alkohol und Zucker, haben eine überaus

Digitized by Google

edle Gähre (Bouquet) und eine solche Haltbarkeit, daß sie die Seereisen recht gut vertragen, während die meisten andern Weine durch die Hitze, die auf den Schiffen herrscht, und durch das beständige Schwanken desselben bald in Essig übergehen. Der sogenannte weiße Franzwein wird manchmal mit leichten Bayonner Weinen verlängert und mit spanischen Weinen verstärkt. Er besitzt eine weißlichgelbe, lichtgelbe oder gelbe Farbe, einen geistigen belebenden Geruch und einen süßlichen, dabei nur wenig säuerlichen, angenehmen Geschmack. Durchs Alter und gehörige Wartung nimmt er an Güte zu. Die rothen Bordeaurweine hingegen erreichen ihren höchsten Grad von Vollkommenheit zwischen dem 3 und 5ten Jahr, nach Verlauf dieser Zeit werden sie ranzig und erlangen statt ihres frühern angenehmen schwach zusammenziehenden Geschmacks einen herben unangenehmen. 2) Spanische Weine. Von diesen wird nur der Mallagawein zur Bereitung mancher Heilmittel angewendet. Er besitzt eine gesättigt gelbrothe Farbe, einen süßen, kaum etwas bitterlichen Geschmack und ist wie alle südlichen Weine äußerst geistreich und schwer. Man ist allgemein der Meinung, der Mallagawein sey ein Kunstprodukt, allein sein eigenthümlicher Grundgeschmack, der jedem Weinkenner bekannt ist, läßt sich nicht durch Kunst hervorbringen. Daß er übrigens öfters mit andern Weinen verlängert wird, läßt sich wohl nicht läugnen. 3) Rheinweine. Diese Weine zeichnen sich, wenn sie von gutem Jahrgang und Gewächs abstammen, durch einen Reichthum an edlem Riechstoff (Grundgeschmack, Bouquet), den keine Kunst hervorbringen kann, vor den südlichen Weinen aus, sind aber weniger reich an Zucker und Alkohol als diese. Der Rheinwein hat einen etwas säuerlichen Geschmack, ist aber einer der haltbarsten Weine, dessen Behandlung die wenigste Mühe verursacht. Ein edler Rheinwein, der aufs Lager bestimmt ist, braucht nur 4 Jahre nacheinander abgestochen zu werden und kann nachher 20 Jahre lang auf seinen Hefen liegen. Mit dem Rheinwein haben die Pfälzerweine die meiste Ähnlichkeit, nur sind sie nicht so haltbar wie diese, aber öfters früher trinkbar. — Die Frankenweine haben kein so angenehmes Bouquet wie die Rheinweine, auch nicht so viel Spiritus, sind aber reicher an Zucker und haben weniger Säure. — Auch die rothen Ofner Weine werden zuweilen zur Bereitung von Medikamenten gebraucht; sie sind an Stärke den Burgunder Mittelsorten gleich, aber arm an Zucker, haben kein angenehmes Bouquet und viel Säure. Bley (Trommsd. n. J. 24 St. 2 S. 119) beobachtete bei mehreren Weinen, theils französischen theils Rheinweinen, die Eigenschaft, wenn man selbige in angeschenkten Flaschen einige Tage in einem mäßig temperirten Zimmer stehen ließ, ihre Farbe immer mehr zu verdunkeln.

Medizinische oder Kräuterweine (Vina medicata) heißen solche Pflanzenauszüge, die mit Wein bereitet werden. Man gießt den Wein auf die zerschnittenen, vegetabilischen Stoffe, läßt das Ganze eine Zeit durch in einer gelinden Wärme stehen, bringt es dann auf ein leinenes Tuch und hebt die ablaufende Flüssigkeit in einem Glas auf. Um diesen Präparaten

Digitized by Google

mehr Haltbarkeit zu verleihen, empfiehlt Gay, dem dazu anzuwendenden Wein auf den Litre eine Unze Alkohol, oder im Fall der Wein zur Aufnahme wässeriger Extracte bestimmt ist, 2 Unzen Alkohol zuzusetzen. Die Besorgniß, daß rother Wein sich zur Bereitung der Chinaweine nicht eigne, weil sein Farbstoff Chinin oder Cinchonin niederzuschlagen vermöge, fand Gay an dreijährigem Wein dieser Art nicht bestättigt, indem der Farbstoff gar nichts von diesen Alkaloiden mit niedergenommen hatte. — Der Stahlwein (Vinum martiatum) wird aus Eisenfeile, Zimmt und Rheinwein, welche Ingredienzien zusammen einige Tage digerirt und dann die Flüssigkeit abfiltrirt wird, bereitet. Da der Rheinwein vor allen andern Weinen die meiste Säure enthält, so ist er am geeignetsten, das mit ihm in Berührung gebrachte Eisen in der Digestionswärme aufzulösen. Die Menge des aufgelösten Eisens entspricht demnach der Menge der im Wein enthaltenen Säure; da diese aber in den verschiedenen Jahren verschieden ist, so wird auch der Stahlwein nicht immer einen gleichen Gehalt an Eisensalz besitzen. Herberger (s. B. Repert. n. R. 7. B. S. 214) schlägt daher vor, sich zur Darstellung der Eisenweine des leicht löslichen weinsteinsauren Eisenoxyd-Kalis zu bedienen, das man in angemessener Quantität zusetzt. Um einem solchen Wein zugleich die Wirksamkeit und Annehmlichkeit aromatischer Mittel zu verleihen, ist es zweckmäßig, statt des gerbsäurehaltigen Zimmts den Wein vorher mit Canella alba oder Wintersrinde in Digestion zu setzen.

Die Weine sind mancherlei Verfälschungen ausgesetzt. Die sogenannten Tischweine (d. h. diejenigen, die nicht zu der Klasse der süßen, sogenannten Liqueurweine gehören) sind specifisch leichter als das Wasser; sind sie aber mit einem Stoff verfälscht, der den Wein specifisch schwerer wie das Wasser macht, so läßt sich diese Beimischung auf folgende Weise entdecken: Man nehme ein gewöhnliches halbes Schoppenglas, fülle dieses mit Wasser ganz voll und lege ein kleines Brett darauf, in dessen Mitte ein Loch ist; das Fläschchen, in dem der zu untersuchende Wein sich befindet, wird in dieses Loch gesteckt, und zwar so, daß die Mündung des Halses ins Wasser kommt; ist nun der Wein nicht mit einem solchen Stoff verfälscht, der ihn specifisch schwerer wie das Wasser macht, so darf kein Tropfen Wein in das Wasser fallen, im Gegentheil aber wird er sichtbarlich in das Wasser übergehen. — Da aber dadurch ein leerer Raum im Fläschchen entsteht, so wird der Druck der Atmosphäre, der auf die Oberfläche des Wassers im Glase wirkt, dieses in die Höhe treiben, und das Fläschchen wird sich mit Wasser füllen, im Glase aber eine Mischung von Wasser und Wein sich befinden. Derselbe Versuch läßt sich auch so anstellen, daß man das Fläschchen z. B. mit rothem Wein gefüllt, mit der Mündung des Halses auf den Boden des Glases stellt und es mit einem Stöckchen, damit es nicht umfalle, festhält, sodann das Glas mit Wasser bis auf eine Linie vom Rand vollfüllt und es ruhig stehen läßt; das Wasser, den Gesetzen der Schwere gehorchend, drückt nun auf den Wein, so daß dieser gezwungen ist, in einer rothen Säule auf die Oberfläche des Wassers zu steigen, wo er, ohne sich mit demselben zu

Digitized by Google

vermiſchen, eine rothe Decke bildet, während das Fläſchchen ſich mit Waſſer füllt. Bei Bier, Liqueur- und allen ſolchen ſüßen Weinen, bei denen unzerſetzter Zucker den Hauptbeſtandtheil ausmacht, erfolgt dieſes nicht und iſt kein Zeichen ihrer Verfälſchung. — Eine der gewöhnlichſten Verfälſchungen der Weine war bisher, ſolchen Weinen, die eine freie Säure enthalten, den ſauren Geſchmack zu benehmen und zu bewirken, daß die Beimiſchung entweder die Säure aufnehme, oder ſie für die Zunge unmerklich mache. Zur erſten Claſſe gehören die Magneſia und die Kalkerden; zur zweiten Alaun, Vitriol und die Bleioxyde. Die erſte Claſſe von Körpern ſaugen die freie Säure ein, Neutralſalze damit bildend, wodurch nun zwar dergleichen ſaure Weine ihren ſauren Geſchmack verlieren, allein von dieſen Zuſätzen eine dunkelgrünliche Farbe und einen eigenen, etwas unangenehmen Geſchmack erhalten. Dergleichen Salze enthaltende Weine halten die Probe der ſpecifiſchen Schwere nicht aus, ſondern fallen ins Waſſer. Kalkerdehaltige Subſtanzen tragen überdieß auch in hohem Grad zur Zerſetzung und Fäulniß des Weins bei. Sauerkleeſäure zeigt die Kalkerde durch einen entſtehenden Niederſchlag an; ein geringer Niederſchlag wird jedoch auch in einem natürlichen Wein entſtehen, da eine kleine Menge weinſteinſaure Kalkerde jeden Wein begleitet. Iſt die Bittererde zur Abſtumpfung der Säure verwandt worden, ſo entſteht auf Zuſatz von Ätzlauge ein Niederſchlag von dieſer Erde; doch findet ſich auch wohl Magneſia in unverfälſchten Weinen. — Die Benutzung der Bleioxyde, um den ſauer gewordenen Weinen den ſauren Geſchmack zu benehmen, ſo daß derſelbe für die Zunge unmerklich wird und an ſeine Stelle ein ſüßlich zuſammenziehender tritt, kommt wohl, da die dadurch bewirkte Vergiftung der Weine allgemein bekannt iſt, gewiß nur noch ſelten vor. Ein ſolcher Wein wird durch Schwefelwaſſerſtoffſäure ſchwarzbraun gefällt, ſo wie auch der durch kohlenſaures Natrum daraus erhaltene weiße Niederſchlag von kohlenſ. Bleioxyd, mit Schwefelwaſſerſtoffſäure behandelt, eine ſchwarzbraune Farbe annimmt. Um das Blei in Metallgeſtalt aus einem ſolchen Wein darzuſtellen, rauche man eine beträchtliche Menge deſſelben zur Trokkenheit ab, ſchmelze den Bodenſatz mit zwei Theilen ſchwarzem Fluß in einem Tiegel bei heftigem Feuer zuſammen, wo ſich nach dem Erkalten des Tiegels auf dem Boden deſſelben das reduzirte Bleikorn findet. Eine einfache Probe, den Bleigehalt des Weins zu entdecken, iſt die, daß man ein Zinkkügelchen in den Wein legt, welches ſich bei Anweſenheit von Blei ſofort mit einer Haut deſſelben überzieht. Hydrothionſaures Ammoniak darf man nicht als Reagens auf einen Bleigehalt des Weins anwenden, da ſchon die weißen Weine bei Vermiſchung mit alkaliſchen Flüſſigkeiten eine dunkle Farbe annehmen. So erhalten auch alte Rheinweine bei Vermiſchung mit Selter-, Fachinger- und einigen andern Mineralwaſſern eine ſchwärzliche Farbe; ferner wird ein Ei, in weißen ſäuerlichen Wein gelegt, nach wenigen Stunden mit einem dunklen Niederſchlag bedeckt. Dieſer Niederſchlag rührt zum Theil vom Farbſtoff des Weins her, zum Theil aber auch vom Eiſenoxyd, bei manchem Mineralwaſſer auch von ihrem Gehalt an kohlenſaurem

Digitized by Google

Alkali. Aus Moselwein und Markebrunner Rheinwein, die auf Thonschiefer gezogen werden, schlägt Ätzammoniak röthlichbraune Flocken nieder, die hauptsächlich aus Thonerde mit einer sehr geringen Menge Eisenoxyd und einer braun gefärbten vegetabilischen Substanz bestehen. Den rothen Weinen soll bisweilen Alaun zugesetzt werden, um ihnen dadurch einen mehr zusammenziehenden Geschmack zu ertheilen. Wird ein solcher Wein bis etwa auf den vierten Theil abgedampft und mit Alkohol vermischt in einem Glas ruhig hingestellt, so schießen daraus Alaunkrystalle an. Allein diese Verfälschung dürfte wohl nur selten vorkommen; indessen hat Pfeiffer in einem guten Pisporter Wein salzsaure Alaunerde und äpfelsaure und essigsaure Bittererde gefunden, in welchen dann auch durch kohlensaures Ammoniak ein erdiger Niederschlag hervorgebracht wurde. — Die meisten Künsteleien, welche mit rothen Weinen vorgehen, betreffen die Farbe desselben. Nees von Esenbeck (Über die künstliche Färbung der rothen Weine) gibt die von Cadet de Gassicourt angegebene Probe zur Entdeckung einer künstlichen Färbung der Weine als die bessere an. Man löse 3 Drachmen Alaun in 4 Unzen dest. Wassers auf und mische davon in einem Cylinderglase mit dem zu prüfenden Wein ein gleiches Volumen zusammen, wodurch die Farbe des letztern erhöht wird. Nun tröpfle man zu dem Gemisch eine Auflösung des kohlensauren Kalis in seinem 4fachen Gewicht Wasser, aber nicht so viel, daß alkalische Reaktion eintritt. Der Farbstoff bildet mit der Alaunerde einen Präcipitat, der, noch in der Flüssigkeit betrachtet, gewöhnlich eine schmutziggraue, mehr oder weniger ins Rothe sich neigende Farbe besitzt und nur bei gewissen jungen Weinen einen ins Grüne gehenden Schein annimmt. Die künstlich gefärbten Weine geben aber anders gefärbte Niederschläge, und zwar die mit Flor. pap. rh. einen violettblauen, die mit Heidelbeeren einen noch mehr ins Blaue neigenden, die mit Attichbeeren und mit Kirschen einen violetten, die mit Blauholz einen violettgrauen, die mit Scharlachbeeren und mit Fernambuck gefärbten Weine einen rosenrothen Präcipitat. Nach Chevallier (Trommsd. n. J. XVIII. 1. S. 360) verändert das einfach kohlens. Kali die Farbe des Weins ins Bouteillengrüne oder Bräunlichgrüne um. — Die schwarzblaue Farbe der Trauben rührt nach Esenbeck von einem purpurrothen Farbstoffe her, welcher sich aus der äußern Fruchthülle auf der innern Seite absondert, nach außen tritt der sogenannte Reif (Pflanzenwachs) hervor. Der innere markige Theil der Traubenbeere besteht aus einem weiten und unregelmäßig eckigen mit grünlichem Saft erfüllten Zellgewebe. Der Farbstoff wird erhalten, wenn man das aus den getrockneten Hülsen mittelst Alkohol bereitete Extract mit Äther von dem Hartharz befreit und dann so lange mit Alkohol behandelt, als dieser noch roth gefärbt erscheint. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt der Farbstoff als eine purpurrothe, fast geschmacklose, in dünnen Lagen durchscheinende Substanz zurück, die leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, etwas sauer reagirt, durch Säuren schön hochroth, durch Alkalien schön grün gefärbt, durch Alaun und kohlensaures Kali, wie der reine rothe Wein,

Digitized by Google

graulichweiß niedergeschlagen wird. In verdünntem Alkohol ist dieser Farbstoff leichter auflöslich als in Wasser, ist daher in einem stärkern Wein in größerer Menge vorhanden als in einem schwächern. Da derselbe ferner nur durch die freie Säure roth erscheint, so ist es daraus ersichtlich, warum die edlern Weinsorten stets mehr violettroth, die geringern Landweine hingegen, welche weniger Alkohol und mehr Säure enthalten, mehr hochroth gefärbt sind. — Professor Peretti fand, daß der rothe Wein, der in der Nähe von Rom wächst, von Natur einen Gehalt an Kupfer nebst etwas Eisen besitzt, denn äschert man den Rückstand der Abdampfung dieses Weins (der Verfasser überzeugte sich, daß derselbe keinen Kupfergehalt durch Gefäße oder Manipulationen bei der Zubereitung erlangt hatte) im Platintiegel ein, kocht die Asche mit Salpetersäure zur Trockniß, nimmt den Rückstand in Wasser wieder auf und dampft ab, so bleibt eine grüne salzige Materie, die, abermals in Wasser aufgelöst, an einer hineingestellten Eisenklinge sofort Kupfer niederschlägt und mit Cyaneisenkalium sofort eine rothe, dann violette Färbung gibt. Dieser natürliche Kupfer- und Eisengehalt läßt sich in dem durch gereinigte thierische Kohle entfärbten und dann concentrirten Weine weder durch Cyaneisenkalium noch durch eine Eisenklinge entdecken, welche vielmehr keine Veränderung, keine Spur Niederschlag hervorbringen. Zwar ist das Kupfer noch in der entfärbten Flüssigkeit vorhanden, da es in der Asche der abgedampften entfärbten Flüssigkeit, nicht aber in der Asche der zur Entfärbung gebrauchten Kohle wiedergefunden wird, aber es findet sich in einem unbekannten Verbindungszustande, in welchem es durch die gewöhnlichen Reagentien nicht angezeigt wird. Das Eisen anlangend, so findet es sich in der zur Entfärbung gebrauchten Kohle wieder und ist aus der entfärbten Flüssigkeit verschwunden. Setzt man dagegen Kupferoxyd zum Wein, entfärbt und concentrirt diesen ganz eben so, wie den nicht mit Kupfer versetzten Wein, so zeigen Cyaneisenkalium und eine Eisenklinge den Kupfergehalt deutlich an, wonach sich also ein künstlicher Kupfergehalt der Weine leicht von dem natürlichen unterscheiden läßt. Daß das von Natur im Wein enthaltene Kupfer nicht als pflanzensaures Salz enthalten ist, ergibt sich daraus, daß es sich dann in der Kohle des abgedampften Weines als Kupferoxyd oder kohlens. Kupfer finden müßte, welchem aber widerspricht, daß ammoniakalisches Wasser sich bei Behandlung der Kohle nicht blau färbt, wenn die Kohle von unversetztem Wein herrührt, allerdings aber, wenn man dem Wein ein Kupfersalz zugesetzt hat. — Ist der Wein überschwefelt, so wird ein hineingelegtes blank polirtes Silber sich schwarz färben, auch auf zugesetzte Silberauflösung ein schwarzer Niederschlag erfolgen; bei einer unbedeutenden Überschwefelung aber nur eine braunrothe Färbung entstehen. — Da alle süßen Pflanzensäfte durch die geistige Gährung weinartige Produkte liefern, so erhält zuweilen der ächte Wein einen Zusatz von dergleichen Flüssigkeiten. Um dieses zu erkennen, rauche man den Wein bis zur Syrupsdicke ab und löse den Rückstand in Wasser wieder auf, um die Abscheidung des schwerauflöslichen Weinsteins zu bewirken, worauf man bei

Digitized by Google

nenem Verdampfen einen Syrup erhält, der sehr ausgezeichnet nach der zugesetzten weinartigen Flüssigkeit z. B. nach Birnmost riecht und schmeckt und bis zur Trockne abgedampft eine halbdurchsichtige süße Materie darstellt. — Um dem Wein eine größere Stärke zu ertheilen, wird ihm auch nicht selten Alkohol zugesetzt; ein solcher Wein ist aber sehr berauschend, pflegt gerne Kopfschmerzen zu erregen und läßt immer den eigenthümlichen Alkoholgeruch bemerken. Doch ist eine solche Verfälschung, wenn die Zusammenmischung vor langer Zeit geschah und die Verbindung beider Flüssigkeiten inniger geworden ist, durch chemische Mittel nicht zu entdecken.

Wie schon erwähnt worden, können auch andere süße Pflanzensäfte durch die Gährung weinartige Getränke liefern. So bereitet man aus Apfelsaft den Äpfelwein, der aber in Folge seiner gewöhnlichen fehlerhaften Bereitung ein elendes Getränk darstellt. Will man aber einen Äpfelwein haben, der gut seyn soll, so ist auf folgende Art zu verfahren: Man lasse die Äpfel recht reif werden, nehme ⅓ solcher dazu, die einen aromatischen Riechstoff enthalten, wie z. B. Borsdorfer oder Renetten, keltere sie, ohne Wasser dazu zu schütten; thue den Most auf den Trub von einem edlen Wein und lasse ihn darauf gähren, setze ihm aber vor der Gährung noch etwas Zucker und eingekochten Äpfelmost zu. Läßt man ihn nun gehörig alt und hell werden, welches letztere die Zeit, periodisches Abstechen, große Fässer, immerwährendes Auffüllen und ordentliche Kellerwartung hervorbringt; so erhält man einen Trank, der von allen den Fehlern befreit seyn wird, die das gewöhnliche so fehlerhafte Verfahren bei ihm zu Stande bringen muß. Auch die Johannisbeeren und Stachelbeeren liefern einen recht angenehmen Wein, und aus Honig wird in den nördlichen Ländern der Honigwein (Meth) bereitet. — Lampadius stellte aus Stärkzucker mittelst der geistigen Gährung ein weinartiges Getränke dar, welches an Güte und Haltbarkeit mehrere Sorten von Obst- und Fruchtweinen, so wie die ordinären Landweine der nordischen Länder weit übertrifft. Er fand sogar, daß sich bei einer zufällig einwirkenden hohen Sommertemperatur vor sich gegangenen Gährung in dem Stärkzuckerwein ein angenehmes Bouquet (Blume) ohne die geringste Zuthat gewürzhafter Stoffe erzeugt hatte.

Zincum. Zink.

Das Zink, auch Spiauter genannt, ist schon seit vielen Jahrhunderten von den Chinesen dargestellt und in Handel gebracht worden. In Europa wurde es aber erst zu Anfang des 16ten Jahrhunderts als ein eigenthümliches Metall bekannt. Sein Erz, der Galmei, war indeß weit früher bekannt als das Metall und diente zur Darstellung des Messings, von dem schon Aristoteles unter dem Namen des gelben Kupfers spricht. Das Zink ist noch nicht im gediegenen Zustande gefunden worden, es kommt theils mit Schwefel verbunden als Zinkblende, theils oxydirt und mit Kohlensäure und Kieselerde vereinigt als Galmei, und mit

Schwefelsäure verbunden als Zinkvitriol vor. Die Darstellung des Zinks geschieht im Großen aus dem Galmei oder aus der gerösteten Blende, und zwar muß man sich dazu ganz anderer Reduktionsapparate als der bei den andern Metallen bedienen, weil es in starker Glühhitze flüchtig ist. Der geröstete Galmei wird mit Kohlenpulver gemengt in große konische Tiegel gebracht, die im Boden eine eiserne Röhre haben, welche durch eine im Rost des Ofens angebrachte Öffnung geht und sich über einem Recipienten öffnet, worin sich Wasser befindet. Die obere Öffnung des Tiegels wird mit Thon verschlossen und nur eine zur Reduktion des Zinks hinreichende Hitze gegeben. Da die Dämpfe des Zinks keinen andern Ausweg haben, so werden sie durch die Röhre hindurchgetrieben, wo sie sich in dem Wasser verdichten. Das Feuer darf dabei nicht zu stark seyn, sonst kommt das Erz in Fluß und fließt durch die Röhre herunter. Bei Goslar wird es als Nebenprodukt beim Ausschmelzen zinkhaltiger Blei- und Kupfererze in Schachtöfen gewonnen; indem man das oberhalb dem Schmelzraum auf einer schief gestellten Platte (Zinkstuhl) sich sammelnde Zink von Zeit zu Zeit durch eine Öffnung (Ange) abfließen läßt. Auch des Ofenbruchs d. h. jene Krusten, welche sich beim Schmelzen zinkhaltiger Blei- oder anderer Erze im Schachtofen ansetzten, bedient man sich zum Zinkausbringen. Aus der Blende gewinnt man das Zink durch ein ähnliches Verfahren, nur muß die Blende im Zustande feiner Zertheilung lange Zeit geglüht werden. — Das erhaltene Metall wird geschmolzen und in Formen gegossen. — Nach den Beobachtungen Le Plays wird sowohl das Zink als andere Metalle, welche in Hochöfen aus den Erzen mittelst Kohle und bei comprimirter Luft reduzirt werden, nicht unmittelbar durch diese in den metallischen Zustand übergeführt, sondern das mittelst der atmosphärischen Luft gebildete Kohlenoxydgas nimmt erst den Sauerstoff des Oxyds auf, indem es selbst dadurch in Kohlensäure übergeht. Da das Zink noch andere metallische Beimengungen enthält, so muß es durch nochmalige Umdestillation gereinigt werden. Geschieht diese Destillation in Retorten, so ist darauf zu sehen, daß der Hals derselben von dem Metall nicht verstopft werde. Gewöhnlich wird jedoch im Großen das Umdestilliren in Tiegeln vorgenommen, die denen ähnlich sind, worinnen das Ausschmelzen der Erze geschieht. In dem Boden des Tiegels ist eine Röhre von Tiegelmasse fest eingekittet, welche etwas über die halbe Höhe im Tiegel hinaufsteigt, dann durch den Rost hindurchgeht, wo sie über einem mit Wasser gefüllten Gefäß offen steht. Das Zink wird in dem Tiegel so eingelegt, daß es nach dem Schmelzen bis zur halben Röhre hinaufreicht, oben wird der Tiegel dann luftdicht verkit tet. Man erhitzt den Tiegel bis zur Rothglühhitze, wobei das Metall, ins Kochen gerathend, sich in Dämpfen nach unten durch die Röhre begibt, die dabei so heiß bleibt, daß kein Zinkmetall darin erstarren und sie verstopfen kann. Sind die Zinkerze, wie dieß bei den schlesischen der Fall ist, kadmiumhaltig, so sind die ersten Antheile des übergehenden Zinks mit diesem Metall verbunden. — Man unterscheidet im Handel das ostindische und das goslarische Zink. Aber auch

Digitized by Google

in Schleſſen und Öſterreich wird viel Zink gewonnen. Das oſtindiſche Zink iſt reiner, auch ſpecifiſch ſchwerer, kommt in länglich-viereckigen Blöcken von 18—20, auch 40 Pfunden Schwere vor. Das goslariſche Zink dagegen erhält man in 3 bis 8 Pfund ſchweren geſtempelten Barden; es enthält gewöhnlich Arſen, Blei, Eiſen und Kupfer, auch will man darin Nickel, Kobalt, Mangan, Kadmium, Kohle und nach Schindler auch Uran, jedoch von letzterm in 2 Pfund Zink nur 2 Gran, gefunden haben. — Wackenroder konnte im ſchleſiſchen Zink kein Arſen auffinden; Kupfer ließ ſich nur mit Mühe darin nachweiſen; Kobalt und Nickel konnten auch in ziemlich großen Quantitäten Zink nicht, und von Mangan nur Spuren aufgefunden werden. Die von Schindler behauptete Gegenwart des Urans iſt nicht erwieſen. Die Entwicklung von etwas ſehr übelriechendem Schwefelwaſſerſtoffgas beim Auflöſen des Zinks in verdünnter Salzſäure beweiſt die Gegenwart einer Schwefelverbindung, welche Schwefelblei zu ſeyn ſcheint, da man beim Auflöſen des Zinks in Schwefelſ. im Rückſtand Schwefelblei erhält, während die Salzſäure nur Blei hinterläßt. Kohlenſtoffzink nimmt man in der Regel im Zink an; Wackenroder iſt indeß nur geneigt Einmengungen von Kohlentheilchen zugegeben. Der Kadmium- und Eiſengehalt des verkäuflichen, insbeſondere ſchleſiſchen Zinks ſind erwieſen und bekannt. — Aus der Zinkhütte von Altenberge erhielt Röggeneth Stücke von einem etwas über einen halben Zoll dicken gefloſſenen Kuchen von reguliniſchem Zink, auf der Oberfläche mit Zinkoxyd begleitet. Wittſtein fand in einem aus Öſterreich bezogenen Zink Blei, Kadmium und Eiſen.

Zum Arzneigebrauch darf nur das oſtindiſche oder das vorher von den fremden Beimiſchungen befreite deutſche Zink verwendet werden. Zu dieſem Zweck ſchmelze man das Zink in einem Tiegel und trage unter beſtändigem Umrühren deſſelben mit einem eiſernen Stabe ganzen Schwefel und Talg in kleinen Quantitäten hinzu, wo bei Anweſenheit fremder Metalle Schlacken entſtehen werden. Man nimmt dieſe hinweg und ſetzt von Neuem Schwefel und Talg hinzu, dieſes ſo oft wiederholend, bis eine neu zugeſetzte Menge deſſelben unverändert bleibt. Der Schwefel (von dem ein Theil ſich entzündet) verbindet ſich mit den das Zink verunreinigten Metallen zu Schwefelmetallen, welche auf dem unter dieſen Umſtänden nur ſchwierig und in geringer Menge mit dem Schwefel ſich vereinigenden Zinke ſchwimmen und mittelſt eines eiſernen Löffels abgenommen werden können. Feugler (Pharm. Zeit. Nr. 1) ſtellt Zink auf die Art rein dar, daß er die gewöhnliche Deſtillation nach 2 Stunden, wenn er der Entfernung alles Kadmiums ſicher iſt, unterbricht, die Vorlage wechſelt und ſo lange fortdeſtillirt, bis zu befürchten ſteht, daß bei nur noch wenig Rückſtand Eiſen und Blei mit übergeriſſen werden könnten. Das Metall in der zweiten Vorlage wird nun in einer beſondern Muffel rectifizirt und ſo völlig rein erhalten. Wittſtein (B. Rep. B. XI. S. 221) gibt zur Reinigung des Zinks mittelſt der Deſtillation folgende Anweiſung: In eine Retorte von 24 bis 30 Unzen In-

Digitized by Google

kalt aus hessischer Schmelztiegelmasse werden 4 Pfund 1—2 Unzen schwere Stücke Zink eingetragen. Da das Zink in der Kälte ziemlich zähe ist, so thut man am besten, diese Zerkleinerung durch einen Schmid oder Schlosser vornehmen zu lassen. In Ermanglung dieser Hülfe schmelze man das Zink in einem Tiegel und gieße es in einem dünnen Strahl in kaltes Wasser. Ein Beschlagen der Retorte ist nicht nöthig. Die Retorte wird in einen inwendig beschlagenen Windofen so eingesetzt, daß sie entweder auf ein paar eisernen Stangen oder am hintern Theil des Bauchs auf einem Stück Backstein ruht. Der Hals ragt am besten durch eine möglichst enge Seitenöffnung hervor, weil er dann nicht so heiß wird. Als Vorlage dient eine irdene mit Wasser gefüllte Schüssel, welche etwa ¼ Fuß tiefer als die Mündung des Halses steht, um die Reinigung des letztern nicht zu hindern. Jetzt werden in den Ofen einige glühende und dann so viel todte Kohlen eingelegt, daß er ganz voll ist und ein (wo möglich noch mit 6—12′ langen eisernen Röhre versehener) inwendig beschlagener Aufsatz aufgesetzt. Ohne Anwendung eines Aufsatzes wird die Destillation nur selten gelingen. Sind die Kohlen in voller Gluth, so muß man wenigstens alle 5 Minuten mit einem gebogenen starken Eisendraht in den Retortenhals fahren, damit er sich nicht verstopfe. Sollte letzteres doch geschehen, so bleibt nur übrig, die Destillation zu unterbrechen oder ein Stück des Halses abzuschlagen um das dicht an einander liegende Metall mit einer Zange fassen und hervorziehen zu können. Die Destillation beginnt etwa nach 1—1½ Stunden und geht ununterbrochen fort, wenn man den Ofen durch eine Seitenöffnung des Aufsatzes immer voll Kohlen erhält. Das Metall fällt in glühenden Klumpen in die Vorlage, was einen schönen Anblick gewährt. In 3 Stunden sind 4 Pfund bearbeitet und das Destillat beträgt über 3½ Pfund. In der Retorte bleibt ein schmutziggrüngelbes Pulver, welches aus den fremden nicht flüchtigen, dem Zink beigemischten Metallen und Zinkoxyd besteht. Das destillirte Zink ist ganz rein, höchstens enthält es etwas Kadmium, was sich durch besonderes Auffangen der ersten Portionen wahrscheinlich auch beseitigen läßt.

Das Zink hat eine glänzend blaulichweiße Farbe, starken Glanz, strahlig blättriges Gefüge und schießt unter langsamer Abkühlung in Gruppen von vierseitigen oder flachen sechsseitigen Prismen an. Das specifische Gewicht des geschmolzenen Zinks ist 6,862. Es läßt sich kaum biegen, kann aber leicht unter dem Hammer in größere Stücke zerschlagen werden, die einen krystallinischen Bruch mit ausgezeichnetem Metallglanz zeigen; es hält gleichsam zwischen den dehnbaren und spröden Metallen das Mittel. Bei der gewöhnlichen Temperatur kann man es durch behutsamen Druck zu dünnen Blechen ausdehnen, ohne daß es in den Kanten zerreißt; das mit andern Metallen verunreinigte Zink ist aber nicht so geschmeidig, sondern bricht bei der gewöhnlichen Temperatur leicht. Bei einer Hitze von 80° bis zu + 120° R. wird es so geschmeidig und dehnbar, daß es zu sehr dünnem Blech gewalzt und zu sehr feinem Draht ausgezogen werden kann. Bei + 163° R. wird es

Digitized by Google

jedoch wieder so spröde, daß man es in einem erhitzten Mörser zu Pulver zerstoßen kann. Die Dehnbarkeit des Zinks soll, wenn es aufs neue mit Kohlenstaub vermengt der Destillation unterworfen wird, sehr vermehrt werden. In noch höherm Grade ist dieß nach Kranz (s. Crell's neueste Entd. Th. V. S. 94) der Fall, wenn man etwas weniges Queckſilbersublimat auf das schmelzende Metall trägt und dieses ausgießt, wenn jener verdunstet ist. Das Zink ist minder leichtflüssig als Zinn und Blei, kommt aber doch noch vor dem Glühen bei + 288 in Fluß. In der Weißglühhitze geräth es in Kochen, dabei in geschlossenen Gefäßen überdestillirend, bei Zutritt der Luft sich aber entzündend und mit blendend weißer Flamme und dickem Rauch verbrennend. Es hat einige Weichheit, indem es in den Feilen und an der Schneide der Meißel, womit es bearbeitet wird, sitzen bleibt, welches bei dem weit weichern Blei nicht stattfindet. Es leitet die Electrizität und bildet im Contakt mit andern Metallen, z. B. mit Kupfer, Gold, Silber, Platin u. s. w. die wirksamsten elektrischen Ketten. Es zeigt nach Boutigny nebst dem Kadmium das bekannte Geschrei beim Biegen wie das Zinn. Die Ursache dieses Phänomens, krystallinische Struktur, ist allen 3 Metallen gemeinschaftlich. Legt man, wie Hirschmann (s. Poggend. Ann. XXXXIII. S. 405) fand, dicke Zinkscheiben auf glühende Kohlen, so lassen sie bei der Temperatur des schmelzenden Siegellacks vernehmbare Töne hören, welche aufhörten als die Scheiben sehr heiß wurden. Strehlke hat diesen Versuch über das Tönen des Zinks durch Temperaturdifferenz an einer mehrere Linien dicken Kreisscheibe und an einer gegossenen Stange 2 Fuß lang, 16 Linien breit, 4, 5 Linien dick wiederholt. Wenn man die in mehreren Punkten unterstützte Scheibe und die auf zwei prismatischen Stegen ruhende Zinkstange durch eine darunter gestellte Alkohollampe erhitzt, so vernimmt man schon nach einigen Minuten einzelne hohe, ziemlich schnell aufeinanderfolgende, entferntem Schlittengeläute nicht unähnliche Töne. Man kann diese Töne, die fast durchweg dieselbe Tonhöhe haben, auch durch Erniedrigung der Temperatur hervorbringen. Wird das erwärmte Zink plötzlich durch aufgelegte Eisstücke, oder noch besser durch eine Kälte erregende Mischung abgekühlt, so vernimmt man die bezeichneten Töne fast augenblicklich in rascher Folge. — An der Luft bedeckt sich das Zink bekanntlich schnell mit einer dünnen grauen Haut, die sehr fest anliegt und die weitere Veränderung des darunterliegenden Metalls abhält. In trockner Luft hält sich das Zink unverändert; unter der Wasserglocke läuft es an, verliert stellenweise den Glanz, allmählig matt und weißgrau werdend. Bei genauerer Untersuchung zeigt sich, daß dieß von feinen condensirten Wassertheilchen herrührt und auf Hydratbildung beruht, während sich Zink in einer kohlensäurefreien, mit Wasser gesättigten Atmosphäre rein erhält, sobald eine solche Condensation nicht stattfindet. Man kann diese Condensation vermeiden, wenn man suboxydirte Bleistücke um das Zink herum unter die Wasserglocke legt. Wirkt neben der Luft und Wasser auch Kohlensäure ein, so bedeckt sich das Zink bald mit einer weißen, erdigen Substanz, welche ein Hydrocarbonat ist. Daß beim Anlau-

Digitized by Google

laufen des Zinks an der Luft auch die Kohlensäure einwirkt, scheint daraus hervorzugehen, daß eine Zinkplatte, die vor einem Jahr rein gescheuert und nachher angelaufen war, im zerkleinerten Zustande in einem Entbindungsapparat mit verdünnter Schwefelsäure übergossen ein Gas entwickelte, das, in eine Bleioxydauflösung geleitet, die dem Bleihydrocarbonat eigne, gleichsam fettglänzende Fällung hervorbrachte. In Berührung mit lufthaltigem Wasser verwandelt sich das Zink in Zinkoxydhydrat, welches jedoch, wenn die Kohlensäure nicht vollkommen ausgeschlossen wird, bald in Hydrocarbonat übergeht. Bringt man spiralförmig gebogene Streifen von Zink in eine Flasche mit Wasser und verschließt diese mit den die Kohlensäure abhaltenden Pfropfen, so erhält man mit der Zeit Zinkoxydhydrat in Flocken oder Nadeln, welches, wie das auf anderm Wege erhaltene 7 p. c. Wasser enthält. Läßt man dagegen die Luft frei zutreten, so bedeckt sich die Zinkspirale allmählig mit einem rauhen weißen Pulver von derselben Zusammensetzung, wie das natürliche Zinkhydrocarbonat (Zinkblüthe). — Unter luftfreiem Wasser läßt sich Zink Jahre lang, ohne das Wasser zu zersetzen, aufbewahren. Streichen Wasserdämpfe über rothglühendes Zink, so wird das Wasser schnell zersetzt und Oxyd gebildet; dieselbe Zersetzung des Wassers erfolgt auch bei Auflösung des Zinks in verdünnten Säuren. Die meisten Metalloxyde schlägt das Zink aus ihren Auflösungen metallisch nieder. Mehrere von den Metallen, die vom Zink nicht reduzirt werden, fällt es als Oxyde, während das Zink auf Kosten des Wassers und der Luft oxydirt wird, und das Zinkoxyd als die stärkere Base das vorher aufgelöste Oxyd niederschlägt.

Das reine Zink muß sich ohne Rückstand in verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure auflösen. Bleibt die Auflösung des Zinks in Salpetersäure, wenn sie bis zum Sieden erhitzt wird, klar, so ist das Zink frei von Zinn, denn dieses geht bei Behandlung mit Salpetersäure in ein weißes unauflösliches Oxyd über. Man prüfe alsdann einen Theil der Auflösung mit Schwefelwasserstoff. Bleibt die Flüssigkeit, wenn in der Zinkauflösung die Säure vorwaltet, klar, oder bildet sich blos, wenn dieselbe möglichst neutral ist, ein weißer Niederschlag, so ist das Zink frei von andern Metallen. Erfolgt aber ein gelber oder ein brauner Niederschlag, so enthält es im ersten Fall Arsenik oder Kadmium, im letzten Fall Kupfer oder Blei. Um die beigemischten Metalle näher zu erkennen, neutralisire man den andern Theil der Auflösung mit reinem kohlensaurem Natrum, vertheile dieselbe in mehrere Theile und prüfe sie 1) mit einer Auflösung von Glaubersalz auf Bleioxyd, welches dadurch weiß niedergeschlagen wird; 2) mit Silbersalpeter a) auf arsenige Säure, welche mit demselben einen blaßgelben Niederschlag bildet und b) auf Arsenikſäure, welche damit einen braunen Niederschlag erzeugt; 3) mit einem blanken Eisenstäbchen auf Kupferoxyd, welches von demselben reduzirt und metallisch niedergeschlagen wird; 4) nach der Fällung des Bleis und Kupfers mit einem blanken Zinkstäbchen auf Kadmiumoxyd, welches von demselben desoxydirt und metallisch in grauweißen Blättchen gefällt wird

Digitized by Google

und 5) mit einer Auflösung des Blutlaugensalzes auf Eisenoxyd, welches davon blau präcipitirt wird. Der dem Zink etwa beigemischte Kohlenstoff bleibt bei der Auflösung in Salpetersäure zurück. Ist im Zink Schwefelzink (Schwefelblei) enthalten, so reagirt das bei seiner Auflösung in Salzsäure sich entwickelnde Wasserstoffgas auf die Geruchsorgane und Bleisolution wie Schwefelwasserstoffgas.

Das Zink hat zum Sauerstoff eine große Verwandtschaft und geht darin den meisten andern Metallen vor. Es verbindet sich mit ihm in 3 Verhältnissen, zu einem Suboxyd, Oxyd und Hyperoxyd. Das Suboxyd ist die vorerwähnte graue Haut, welche das metallische Zink, wenn es mit der Luft in Berührung steht, allmählig überzieht, und welche sich schneller bildet, wenn man das Zink bis zum Schmelzen erhitzt. Bei anhaltender Hitze geht aber dieses Suboxyd schnell in weißes Oxyd über. — Erhitzt man das Zink bis zum Glühen bei Zutritt der Luft, so entzündet es sich, mit einer blendend blaulichweißen Flamme brennend, und dabei einen Geruch verbreitend, der mit dem Geruch des brennenden Phosphors Ähnlichkeit hat. Die Flamme ist glühender Zinkdunst; der Dunst oxydirt sich in dieser Erhitzung zu Oxyd, und so gehen aus der Flamme sehr lockere, leichte, theils in der Luft fortfliegende, theils aber an der Mündung des Tiegels und auf dem schmelzenden Zink sich wie Spinnwebe anhängende Flocken hervor, welche zusammengedrückt einen weißen Staub geben. Man erhält das Oxyd auch durch Auflösen des Zinks in Säuren und Ausfällen aus dem gebildeten Zinksalz durch Alkalien. Ferner wird oxydirtes Zink gebildet beim Rösten der Zinkerze oder beim Schmelzen des Galmeis mit Kupfer zu Meissing; das sich verflüchtigende Oxyd legt sich an den obersten Theilen der Ofen und Gefäße als ein weißer feiner Überzug an, welcher den Namen Nihilum album, Pompholyx, weißes Augennicht erhalten hat, unter welchen Namen man aber in den Apotheken gewöhnlich weißen Vitriol verabreicht. (Es soll auch jetzt in den Apotheken statt des eigentlichen Nihilum album blos gepulverter und wieder zusammengebackener Gyps vorkommen.) Etwas tiefer im Ofen setzt sich bei derselben Arbeit ein anderes Sublimat ab, welches man mit dem Namen Tutia oder Ofenbruch bezeichnet. In den Öfen der Rothgießer wurde sie ebenfalls erzeugt, indem man Walzen hineinstellte, an welchen sie sich anlegte. Vor Zeiten brachte man sie aus Alexandrien, daher sie auch noch die Bezeichnung Tutia alexandrina führt. Die Tutia besteht aus halbcylinderförmigen Stücken, die im Bruche gelblich sind. Nach Wackenroder (Ann. der Pharm. XI. S. 180) existirt jedoch dieß Mittel nur noch dem Namen nach, da die Bedingungen zu seiner Erzeugung, bei den jetzt üblichen verbesserten Processen der Messingbereitung gegenwärtig nicht mehr so wie früher vorhanden sind. Daher findet man im Handel der Tutia mancherlei Dinge substituirt, die bisweilen kaum eine Ähnlichkeit mit jenem alten Hüttenprodukte zeigen. Gewöhnlich findet sich statt derselben entweder Kalksinter (Osteocolla) oder Stinkkalk und Steinmergel, dann eine graue, aus Asche und Sand zusammengebackene, zuweilen auch gefrit-

Digitized by Google

tete, harte und klingende Masse in kurzen halben Röhren und Röhrenstücken. Auch ist schon ein kieselhaltiges Fossil und ein bleyisches Hüttenprodukt statt der wahren Tutia vorgekommen. Der Galmei, welcher ebenfalls ein Zinkoxyd ist, meistens jedoch auch Kohlensäure und Kieselerde in chemischer Verbindung enthält, in Schlesien, Polen, Böhmen und vielen andern Ländern vorkommt, stellt einen mehr oder weniger harten, festen, bald hellbraunen, bald röthlichen oder rothgelben Körper dar. Nur selten kommt jetzt ächtes Galmei in Apotheken vor. Zum medizinischen Gebrauch stellt man das Zinkoxyd (Zinkblumen) entweder auf trocknem oder nassem Wege dar. 1) Man schmelze ostindisches oder nach den obigen Angaben bereitetes reines Zinkmetall in einem Schmelztiegel, stelle denselben aber so, daß er eine etwas schiefe Lage erhält und erhitze den geschmolzenen Zink bis zum Glühen. Das schmelzende Zinn bedeckt sich durch Aufnahme von Sauerstoff mit einer Lage von Oxyd, wird nun diese Lage mit einem Spatel entfernt und zugleich das glühende Metall damit berührt, so entzündet sich dasselbe, dabei alle die Erscheinungen darbietend, die schon oben angegeben worden sind. Dem Theil des Zinkoxyds, der sich dabei in leichten wolligen Flocken in die Luft erhebt, jagte man sonst mit einer Klappe nach und bezeichnete sie mit dem besondern Namen: Philosophische Wolle (Lana philosophica). Größtentheils legt sich aber das Oxyd als eine weiße lockere Masse im Tiegel an, die man mit dem Spatel herausnimmt und zum Erkalten auf ein reines Blech legt. Durch dieses von Zeit zu Zeit stattfindende Herausnehmen des gebildeten Zinkoxyds kommt die Oberfläche des schmelzenden metallischen Zinks wieder von neuem mit der atmosphärischen Luft in Berührung und entzündet sich beim Berühren abermals. Man wiederhole nun dieses Verfahren so oft, bis das Zink sämmtlich in Oxyd verändert ist. Das mit dem Oxyd zugleich herausgenommene Metall ist nach dem Erkalten in den Tiegel zurückzugeben, damit es ebenfalls oxydirt werde. Trägt man das auf diese Weise gebildete Oxyd sogleich an einen dunklen Ort, so leuchtet es eine geraume Zeit mit einem bläulichen Schein. Das sämmtlich erhaltene Zinkoxyd trenne man von den mechanisch beigemengten Zinktheilchen durch Schlämmen, d. h. man reibe es in einem Serpentinmörser zu wiederholtenmalen mit einer hinreichenden Menge reinen Wassers ab, gieße die dadurch entstehende milchige Flüssigkeit von den zu Boden liegenden schweren Theilen ab, lasse sie durch ein feines Haarsieb laufen und verfahre auf diese Art mit dem Rückstand so lange, als sich aus demselben noch weiter Oxyd auf- und abschlämmen läßt. Man lasse dann das Oxyd aus der Flüssigkeit durch Ruhe sich absetzen, trenne es von dieser, trockne es auf Fließpapier und bewahre es in gut verschlossenen Gläsern, vor dem Zutritte der atmosphärischen Kohlensäure geschützt, auf. — Wird, wie es meistens geschieht, käufliches Zink zur Darstellung des Zinkoxyds benützt, so sind Verunreinigungen desselben mit Eisen-, Blei- und Kadmiumoxyd häufig, und schon durch die röthlichgelben Flecken und Punkte an dem von dem fließenden Metall abgenommenen Zinkoxyde erkennbar. Deckt man bei der Bereitung des Oxyds noch einen andern

Digitized by Google

Tiegel über, jedoch so, daß der Zutritt der atmosphärischen Luft so wenig wie möglich abgehalten werde, so setzen sich darin die Flocken an, welche aber ebenfalls nicht reines Zinkoxyd sind, sondern nach Wackenroder viel Kadmiumoxyd, aber kein Bleioxyd noch andere fremde Oxyde enthalten. Die graue Farbe, die dieses sublimirte Oxyd zeigt, rührt von etwas beigemengtem metallischem Zink her, da sie bei neuem Durchglühen des Oxyds völlig verschwindet, wo statt derselben eine weiße, etwas ins Bräunliche geneigte Farbe eintritt. Durch Schlämmen des von dem Metalle abgenommenen Oxyds mit Wasser bewirkt man besonders bei größern Mengen von Zinkblumen nur sehr schwierig die vollständige Trennung der beigemengten metallischen Theile, die wohl auch von sublimirtem Zink herrühren mögen. Bloßes Schlämmen und Trocknen des Zinkoxyds reicht daher nicht aus, sondern das Oxyd muß aufs Neue durchgeglüht werden, wo es alsdann, ohne cohärenter zu werden, eine weiße, nur noch schwach ins Graue geneigte Farbe annimmt. Das nicht wieder durchgeglühte Oxyd hinterläßt beim Auflösen in sehr verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure mehr oder weniger feine schwarze Körner, welche von der gewöhnlichen stärkern Salpetersäure oder Salpetersalzsäure völlig aufgelöst werden. Das von Schindler empfohlene längere mäßige Erhitzen der Zinkblumen auf dem schmelzenden Zink dürfte die Einmengung von metallischem Zink nicht verhindern. Nach neuem Durchglühen erscheinen die Zinkblumen ungeachtet ihres Gehalts an Blei- und Kadmiumoxyd niemals gelblich, dagegen beigemengtes Eisenoxyd der weißen Farbe oft einen Stich ins Röthliche ertheilt. In der Rothglühhitze geschmolzenes Zink, vom Feuer entfernt, verbrennt vollkommen, wenn man seine Berührung mit der Luft durch beständiges Rühren befördert und das gebildete Oxyd immer entfernt. Dieses Oxyd unterscheidet sich durch graue Farbe, durch sein größeres specifisches Gewicht und andere Eigenschaften vom bekannten Zinkoxyd.

2) Darstellung des Zinkoxyds auf nassem Wege. Die nach 1. B. S. 247 von fremden Beimischungen befreite Zinkvitriollauflösung wird nach Wackenroder (s. Annal. der Pharm. X. S. 49) mit so viel Wasser verdünnt, daß der durch kohlensaures Natrum bewirkte Niederschlag die Flüssigkeit nicht verdickt, sondern noch Flüssiges absondern läßt, wozu wenigstens 20 bis 30 Theile Wasser erforderlich sind. (Eine stärkere Verdünnung schadet nichts, sondern ist selbst vortheilhaft). Hierauf wird so viel von aufgelöstem kohlensaurem Natrum unter beständigem Umrühren hinzugefügt, bis die Flüssigkeit vollkommen neutral reagirt und das Curcumäpapier erst beim Trocknen an der Luft braun wird, zum Beweis der Gegenwart von zweifach kohlensaurem Natrum in der Flüssigkeit, durch welches Salz die Bildung von basisch schwefelsaurem Zinkoxyd verhindert wird. Das krystallinisch erscheinende basisch kohlensaure Zinkoxyd sondert sich schnell ab und kann auf einem leinenen Tuch durch Ausdrücken mit den Händen ausgewaschen werden, wobei man so verfährt, daß man den Präcipitat in kleinen Portionen auf das Tuch legt und nach Zusammenschlagen des Tuchs mit der Hand gelind

Digitized by Google

ausgepreßt, ganz so wie die Pflanzenauszüge colirt zu werden pflegen, indem die Leinwand so gut wie gar nichts durchgehen läßt. Wird das ausgepreßte kohlensaure Zinkoxyd 3 bis 4mal mit frischem Wasser übergossen und zugleich in einer Reibschale oder mit der Hand möglichst fein wieder zertheilt und jedesmal nicht allzu stark gepreßt, wodurch der Niederschlag sehr fest zusammenballen würde, so ist derselbe in kürzester Zeit so vollständig ausgewaschen, als überhaupt zu erreichen möglich ist. Die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit enthält nur noch unbedeutende Mengen von Zinkoxyd. Das kohlensaure Zinkoxyd wird bei etwa + 16° R. getrocknet, wo es ziemlich compakt erscheint und hierauf in einem bedeckten Schmelztiegel bei gelinder Rothglühhitze so lange geglüht, bis eine aus der Mitte des Tiegels genommene Probe nicht mehr mit Säuren aufbraust, folglich alle Kohlensäure daraus entfernt ist. Es ist in verstopften Gläsern gegen den Zutritt der Luft geschützt aufzubeben. Das nach dieser Vorschrift bereitete Zinkoxyd, wo sowohl die Auflösung des Zinkvitriols als die des kohlens. Natrums kalt zusammen gemischt wurden, erscheint ungemein locker, von weißer, sehr schwach ins Gelbliche sich ziehender Farbe von kaum merklich alkalischer Reaktion auf nasses Curcumäpapier und höchst geringem Rückhalt von Schwefelsäure und kaum merklicher Spur von Kalk. Setzt man der in einer Porzellänschale bis zum Kochen erhitzten Auflösung des Zinkvitriols unter Umrühren kohlensaure Natrumauflösung bis zu entschieden alkalischer Reaktion zu und kocht die Flüssigkeit noch einige Minuten, so senkt sich der Niederschlag unter Entweichen der meisten Kohlensäure leicht und kann schon in der Schale etwas mit Wasser ausgewaschen werden. Er liefert gleichfalls nach dem Trocknen in der angegebenen Temperatur und nachherigem mäßigem Glühen ein lockeres weißes Oxyd mit nur schwachem Stich ins Zitronengelbe, welches aber viel dichter wird, wenn das kohlensaure Salz allzustark gepreßt und nicht vor dem Glühen, so weit es geht, vollkommen ausgetrocknet ist. Abgesehen von dem geringen Rückhalt an Natrum und Schwefelsäure, so wie von einer Spur Kalk, ist auch dieß Oxyd ganz tadellos. Setzt man dasselbe einem heftigen Glühfeuer aus, so vermindert sich seine Lockerheit nur in sehr geringem Grade. Fällt man die (schwefelsaure, salzsaure, salpetersaure oder essigsaure) Zinkauflösung statt mit kohlens. Natrum mit kohlens. Ammoniak, so ist die Entwicklung von Kohlensäure hier stärker, während das niederfallende kohlensaure Zinkoxyd eben so voluminös und krystallinisch erschien, wie bei Benützung jenes Fällungsmittel. Nach dem Auswaschen auf dem Seihtuch, Trocknen und Glühen war das Zinkoxyd aus allen 4 Auflösungen fast ganz dasselbe. Das aus der schwefelsauren Auflösung erhaltene kohlensaure Zinkoxyd steht der kohlensauren Bittererde kaum in weißer Farbe und Lockerheit nach, das daraus dargestellte Oxyd selbst ist ungemein locker, weiß, kaum mit einem Stich ins Gelbliche, von ganz unmerklich alkalischer Reaktion und blos noch durch höchst geringe Spuren von Schwefelsäure verunreinigt. Aus der salzsauren Zinkauflösung erhielt Wackenroder das lockerste, weißeste Oxyd kaum mit einem Stich

ins Gelbliche, deſſen kaum wahrnehmbare alkaliſche Reaktion auf naſſes Curcumäpapier als eine Eigenthümlichkeit des ſehr fein zertheilten Oxyds ſelbſt anzuſehen iſt. Es ließen ſich darin blos Spuren von Chlor und kaum merkliche von Schwefelſäure nachweiſen. — Frederking (Repert. 6. B. S. 72) fällt die ſaure Auflöſung von Zink in Schwefelſäure durch Schwefelwaſſerſtoff filtrirt, verſetzt die ſaure Flüſſigkeit mit einer friſchbereiteten Löſung von chlorigſ. Natrum (Chlornatrum ſ. 1. B. S. 596) und digerirt damit 24 Stunden lang unter öfterm Umrühren, fällt darauf das Eiſenoxyd vorſichtig durch kohlenſaures Natrum, filtrirt und ſchlägt dann die eiſenfreie Löſung bei + 40 vollſtändig durch kohlenſ. Natrum nieder, wodurch ein blendend weißes kohlenſaures Zink gefällt wird, welches nach dem Glühen ein völlig reines Zinkoxyd liefert. — Das Weſentliche der Methode liegt in dem Zuſatz des Chlornatrums zur ſauren Löſung. — Zu einer Löſung von 8 Pfund Zink brauchte Frederking eine Löſung von 8 Unzen kohlenſ. Natrum, wodurch die nöthige Menge Chlor geleitet worden war. — Geisler (ſ. Archiv der Pharm. 8. S. 65) beobachtete, daß man, wenn eine Auflöſung von Bleizucker ſo lange mit Stangen von gewöhnlichem ſchleſiſchen Zink behandelt wird, bis Schwefelwaſſerſtoff kein Blei mehr in der Löſung anzeigt, durch Fällung der filtrirten Auflöſung mit kohlenſaurem Natrum und Glühung des abfiltrirten, ausgewaſchenen und geglühten Niederſchlags ein chemiſch reines Zinkoxyd erhält, welches ungefähr 20 p. C. des angewandten Bleizuckers beträgt. — Zur Darſtellung des officinellen Zinkoxyds möchte jedoch dieſe Methode nicht zu empfehlen ſeyn. — Die pr. Pharmacop. läßt den zur Abſcheidung des Oxyds beſtimmten Zinkvitriol, da er immer etwas Eiſenſalz beigemengt enthält, vorher mit Salpeter glühen, um das Eiſenoxyd auszuſcheiden, allein daß dadurch kein ganz eiſenfreier Zinkvitriol, mithin auch daraus kein eiſenfreies Oxyd gewonnen werden kann, iſt ſchon oben im 1. B. S. 248 bemerkt worden. Dulk (d. Überſ. d. pr. Pharmac. 3te Aufl. S. 878) gibt folgende Vorſchrift zur Darſtellung eines völlig eiſenoxydfreien Zinkoxyds: Eine beliebige Menge käufliches metalliſches Zink wird in einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefelſäure aufgelöſt und die Auflöſung mit metalliſchem Zink mehrere Wochen in Berührung gelaſſen, wozu Dulk Zinkſtreifen, von gewalztem Zinkblech geſchnitten, anwendet, die ſo in die Auflöſung geſtellt werden, daß der obere Theil derſelben aus der Flüſſigkeit herausragt. Hierdurch werden alle fremdartigen Metalle bis auf etwas Eiſen niedergeſchlagen, wenn die Einwirkung des metalliſchen Zinks nicht zu früh unterbrochen worden. Hierauf wird die Zinkauflöſung klar filtrirt und in dieſelbe zur größern Sicherheit, wenn ſie noch etwas Kadmium enthalten ſollte, Schwefelwaſſerſtoff geleitet. Entſteht ein gelber Niederſchlag, ſo wird die Flüſſigkeit abfiltrirt und jetzt mit einer Auflöſung von Galläpfeln präcipitirt. Je geringer der Eiſengehalt iſt oder wird, deſto längere Zeit bedarf es zur Entſtehung und Ablagerung des Niederſchlags, und mit dieſem Zuſetzen des Gallusabſuds iſt nun ſo lange fortzufahren, bis derſelbe im Überſchuß in der Flüſſigkeit enthalten iſt, wodurch

Digitized by Google

man die Gewißheit erlangt, daß durchaus alles Eisen abgeschieden worden ist. Die mehr oder weniger gefärbte Flüssigkeit wird durch ein Filtrum von dem Niederschlag geschieden, zur Trockne verdampft und in einem Tiegel zur Zerstörung der vegetabilischen Stoffe geglüht. Der kohlige Rückstand wird mit destillirtem Wasser aufgeweicht und die Auflösung auf ein Filter gegeben, durch welches sie völlig farblos abgeht. Aus dieser reinen Auflösung des schwefelsauren Zinkoxyds kann nun, wie oben angegeben worden, durch Niederschlagung mit kohlensaurem Natrum oder Ammoniak kohlensaures Zinkoxyd und aus diesem durch Glühen reines Oxyd dargestellt werden. — Herberger (Rep. 48 S. 385) wendet den käuflichen Zinkvitriol zur Ausscheidung des Oxyds an, nachdem er ihn vorher durch Behandlung mit Chlornatrum, Chlorwasser und Gallusaufguß vom Eisen befreit hat. Da aber dem käuflichen Zinkvitriol auch erdige Salze beigemengt sind, so wird dann auch das daraus geschiedene Oxyd mit Erden verunreinigt seyn.

Wenn zur Auflösung des Zinkvitriols ein kohlensaures Alkali gesetzt wird, so verbindet sich das Alkali wegen näherer Verwandtschaft mit der Schwefelsäure des Vitriols, und das Oxyd desselben mit der Kohlensäure des kohlens. Alkalis fällt als unauflöslich nieder, während das neu gebildete schwefelsaure Alkali in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Während des Fällens entsteht aber auch Aufbrausen, weil nicht alle Kohlensäure von dem Zinkoxyd aufgenommen wird. Das in der Kälte gefällte kohlens. Zink ist halbkohlensaures Salz; das in der Wärme gefällte dagegen zukohlens. Zinkoxyd. Ersteres geht aber beim Trocknen in einer 80° R. nicht übersteigenden Wärme in das letztere zukohlens. Salz über, welche Umwandlung es ebenfalls schon durch längeres Liegen an der Luft erleidet. Der Wassergehalt des in der Kälte gefällten Oxyds ist auch größer, (beträgt 24 At.) als bei dem in der Wärme gefällten; es verliert aber schon einen Theil desselben beim Auswaschen mit kaltem Wasser, besonders beim starken Auspressen, wobei es sich auch verdichtet. Durch das Glühen des kohlensauren Zinkoxyds wird die Kohlensäure und das Hydratwasser verflüchtiget, so daß reines Oxyd gewonnen wird.

Das mit einem mäßigen Überschuß von kohlens. Natrum in der Wärme aus dem Zinkvitriol gefällte kohlensaure Zinkoxyd enthält jedoch noch 0,284 p. C. Schwefelsäure und 0,288 p. C. Natrum; das durch eine genau ausreichende Menge von kohlens. Natrum in der Kälte gefällte 0,506 p. C. Schwefelsäure ohne Natrum; das aus salpeters. Zinkoxyd durch eine genau ausreichende Menge von kohlens. Natrum in der Kälte niedergeschlagene etwas Natrum ohne andere Salze und endlich das aus Zinkvitriol durch eine genau ausreichende Menge von kohlens. Ammoniak in der Kälte gefällte kohlensaure Zinkoxyd 0,178 p. C. Schwefelsäure.

Das auf nassem Wege dargestellte Zinkoxyd ist ein weißes, lockeres, zartes Pulver von 5,6 spec. Gew., wird beim Erhitzen gelb, verliert aber während des Erkaltens diese Farbe in so weit wieder, daß es nur einen Stich ins Gelbliche zeigt. Man schrieb diese gelbliche Schattirung verschie-

Digitized by Google

denen Umständen zu; Firnhaber leitete sie von einer theilweisen Zersetzung der Kohlensäure beim Glühen des kohlensauren Zinks her und Schindler glaubte sie bei Abwesenheit des Eisenoxyds einem Mangangehalt zuschreiben zu müssen. Aber weder die lebhafte zitronengelbe Farbe des Oxyds in der Glühhitze, noch die gelbliche Farbe desselben in Temperaturen, die nahe unter der Rothglühhitze liegen, noch der sehr schwach gelbliche Farbenschein des übrigens ganz weißen Oxyds bei gewöhnlicher Temperatur lassen sich von einer Aufnahme oder einem Rückhalt von fremdartigen metallischen Beimengungen oder von einer höhern Oxydationsstufe ableiten, sondern sind der natürlichen Beschaffenheit des Oxyds beizumessen. Wackenroder macht übrigens über die Farbe und den Aggregatzustand des Zinkoxyds noch folgende Bemerkungen: Das basische kohlensaure Zinkoxyd hinterläßt, sobald dasselbe weder fremde färbende Metalloxyde, noch Alkali, noch größere Antheile von Schwefelsäure, als oben angegeben worden, beigemischt enthält, jedesmal ein lockeres Oxyd von weißer, nur sehr wenig ins Zitronengelbe geneigter Farbe, sowohl wenn dasselbe einer mäßigen, als auch wenn es einer sehr heftigen Rothglühhitze ausgesetzt wird. — Der Aggregatzustand des Oxyds wird dichter, nach Verhältniß des beigemischten Natrums, und kann selbst bis zu einer ziemlichen Härte des Oxyds gesteigert werden, während das reine Oxyd in Ansehung seiner Lockerheit der gewöhnlichen Magnesia usta kaum nachsteht, sondern beim Schütteln in einem Glase stäubt und, auf Wasser geworfen, zwar größtentheils untersinkt, aber zugleich zu einem feinen Pulver zerfällt. Das durch Calcination dargestellte und geschlämmte Oxyd ist weniger locker und sinkt daher auch ohne Trübung zu erregen im Wasser unter. Je mehr das Oxyd durch Säure oder ein Alkali cohärenter geworden ist, desto weniger leicht zertheilt es sich in Wasser, und es kann selbst so hart werden, daß ein ziemlich starkes Zerreiben nothwendig wird, dasselbe in Pulver zu verwandeln. Auch wird nur dieses Oxyd durch Glühfeuer merklich dichter, während dieser Vorgang dem Augenschein nach bei dem reinen Oxyd nicht stattfindet. — Die Lockerheit des Oxyds richtet sich jedoch nach dem Grade der Dichtigkeit des zum Glühen angewandten basisch kohlensauren Salzes. Glüht man Stückchen desselben, so behalten dieselben bei ihrem Übergang in Oxyd ganz ihre Form. Nun aber liefert das halbkohlensaure Zinkoxyd mit 24 At. Wasser durch Trocknen an der Luft und in der Wärme das leichteste und lockerste drittelkohlens. Zinkoxydhydrat, daher sich dieses am meisten zur Darstellung des leichtesten und lockersten Zinkoxyds empfiehlt. Selbst das noch nasse halbkohlens. Zinkoxyd liefert beim Glühen ein lockeres Oxyd, kann aber, anderer Unbequemlichkeiten dabei nicht zu gedenken, durch langsam vermehrte Hitze in Fluß kommen und am Tiegel sich festsetzen. Das in der Wärme gefällte drittelkohlens. Zinkoxyd (mit 12 At. Wasser), so wie dasjenige, welches man durch Hinlegen des halbkohlens. Zinkoxyds in bedeckten Gefäßen und durch mehrmals erneuertes Auspressen erhält, liefert beim Austrocknen an der Luft und in der Wärme ein cohärentes drittelkohlensaures Zinkoxyd und natürlich deßhalb auch ein

Digitized by Google

weniger lockeres Oxyd durch Glühen. Hiermit steht nun auch die Farbe des Zinkoxyds im Zusammenhange. Abgesehen von den im metallischen Zink vorhandenen fremden Metallen, von denen eigentlich nur das Eisenoxyd einen merklichen Einfluß auf die Farbe ausübt, sind nur 2 Fälle zu bemerken. Entweder ist das Oxyd dicht und ganz weiß, oder es ist locker und von weißer, ins Zitronengelbe geneigter Farbe. Die oben angeführten Ursachen der mindern Lockerheit des Oxyds, Beimengungen von Säuren, Alkalien und vermehrte Cohärenz des basischen Salzes, sind es auch, durch welche das Oxyd seinen eigenthümlichen zitronengelben Farbenschein verliert. Es ist bekannt, daß das basisch kohlens. Zinkoxyd viel weißer ist, als das Oxyd selbst, und obgleich darin nur ¼ At. Kohlensäure enthalten ist, so sieht man doch daran, daß auch diese schwache Säure gleichfalls die Farbenveränderung hervorbringt. Selbst ein noch kleinerer Antheil von Kohlensäure in dem Oxyd verändert den zitronengelben Schein desselben. Man bedient sich dieses Umstandes wohl auch hie und da, ein weißes Oxyd zu produziren, da doch das reine Zinkoxyd stets eine schwache zitronengelbe Farbennüance von Weiß besitzt, die ihm offenbar eigenthümlich und um so mehr eigen ist, je lockerer das Oxyd ist. Die gelbliche Farbe des Zinkoxyds kann eben so wenig in etwas Fremdartigem gesucht werden, als die graue Farbennüance bei andern Oxyden, z. B. des Kaliums und Baryums. Die meisten Oxyde erscheinen, wenn sie auf verschiedene Weise dargestellt werden, in ihrer Farbe etwas modifizirt, wie sich dieses auch bei dem auf trocknem und auf nassem Wege gewonnenen Zinkoxyd zeigt. Das erstere erscheint nach dem Schlämmen und Trocknen gewöhnlich grauweiß, in Folge des beigemengten metallischen Zinks, wird aber durch Glühen weißer. Auch sieht man an dem aufs neue durchgeglühten Oxyd offenbar die Hinneigung zur zitronengelben Farbe, die aber niemals so deutlich auftritt, als bei dem feiner zertheilten Zinkoxyd aus dem basischen kohlens. Salz. Man muß sich hier aber zugleich an die Verunreinigung der gewöhnlichen Zinkblumen mit Eisenoxyd und an die dadurch bewirkte Modifikation der weißen Farbe erinnern. Die schwächere gelbliche Färbung derselben rührt augenscheinlich von größerer Verdichtung her, indem dieses Oxyd zu dem aus dem basischen Salz dargestellten sich ungefähr so verhält, wie die schwere kohlensaure Bittererde zur leichten. — Die zitronengelbe Farbe des Zinkoxyds in der Rothglühhitze ist in gleichem Verhältniß auch lebhafter, je lockerer das Oxyd ist. Selbst durch Sonnenlicht wird sie wenig geschwächt, während sie bei Kerzenlicht, wie alle blaßgelben Farben, kaum wahrnehmbar ist. Fast alle gefärbten Metalloxyde verändern in der Hitze ihre gewöhnliche Farbe, z. B. das Quecksilberoxyd. Von einer höhern Oxydation kann man wohl nicht füglich die zitronengelbe Farbe des Zinkoxyds herleiten, denn man sieht beim Erhitzen des Oxyds auf einem Platinblech über der Alkoholflamme ganz deutlich die Farbe momentan verschwinden, so wie die Oberfläche des erhitzten Oxyds durch einen kalten Luftstrom nur ein wenig abgeglüht und die Temperatur derselben auf Augenblicke unter den Grad einer schwachen Rothglühhitze herab-

Digitized by Google

sinkt. Dann tritt auch die zitronengelbe Färbung ein, wenn das Oxyd unter einem Strom von kohlens. Gas geglüht wird. Selbst unter Wasserstoffgas tritt sie auf kurze Zeit hervor, während jedoch sehr bald die Oberfläche des Oxyds grau wird, von reduzirtem Zink, welches sich weiter sublimirt. Hier findet offenbar das Gegentheil von dem statt, was man beim Glühen des Oxyds an der Luft, nemlich eine höhere Oxydation, vermuthen möchte. Erhitzt man das theilweise redzirte Oxyd in der an beiden Enden offenen Glasröhre an der Luft, so nimmt das Oxyd seine frühere Farbe wieder an und das sublimirte Zink verbrennt wieder zu Zinkoxyd, dessen zitronengelbe Farbe in der Glühhitze zwar deutlich, der feinen Zertheilung des Oxyds auf dem Glase wegen aber nicht intensiv ist. Wird das Oxyd während des Glühens in einer unten verschlossenen Glasröhre durch Zuschmelzen der Röhre so viel als möglich in einen luftverdünnten Raum gebracht, so erscheint gleichwohl die zitronengelbe Farbe des Oxyds jedesmal wieder, so oft es erhitzt wird. Die langsame Abkühlung des Glases gestattet auch, zu bemerken, wie das durch Calcination des Zinks dargestellte Oxyd vermöge seiner größeren Verdichtung schneller seine, übrigens auch schwächere, zitronengelbe Farbe verliert, als das leichtere und mehr lockere Oxyd, das aus leichtem bas. kohlens. Zink entstanden ist.

Das natürliche Zinkoxyd findet sich krystallisirt, gerade rhombische Säulen von rother Farbe (welche von Eisen und Mangan hervorgebracht wird) darstellend, ist durchscheinend und hat Demantglanz. Das künstliche officinelle Zinkoxyd ist, wie schon erwähnt wurde, ein weißes, eine schwachgelbliche Nüance besitzendes, lockeres Pulver, welches in starker Glühhitze zu einem gelben Glase schmilzt und sich in heftiger Weißglühhitze verflüchtigt. In Wasser ist es unauflöslich, verbindet sich aber damit zu einem Hydrat, das aus den Auflösungen der Zinksalze auf Zusatz von Ätzalkalien als ein weißes Pulver niederfällt, jedoch etwas Alkali gebunden hält und deßhalb nicht zum Arzneigebrauch geschickt ist. Auch mittelst galvanischer Electrizität (durch eine Kette von Eisen und Zink in Salmiakgeist) wird dasselbe erzeugt, wo es kleine, durchsichtige, stark glänzende rhombische Säulen darstellt. In den Säuren ist es leicht auflöslich, auch selbst in dem geglühten Zustande. Mit Kobaltauflösung befeuchtet und erhitzt, färbt es sich schön grün. Schon in der äußern, besser in der innern Flamme, wird es langsam reduzirt und gibt einen von der Probe entfernten gelben, nach dem Erkalten weißen Beschlag. Von Borax und von Phosphorsalz wird es leicht zu klaren farblosen Gläsern aufgelöst, welche gesättigt, beim Erkalten milchweiß werden und auf der Kohle in der innern Flamme Zinkoxyd-Beschlag geben. Es besteht aus 1 At. Zink und 1 At. Sauerstoff.

Das reine Zinkoxyd muß sich in Säuren ohne Aufbrausen auflösen und die durch Säure angesäuerte schwefels. Auflösung darf durch Schwefelwasserstoff weder gefärbt noch gefällt werden. Wirkt das damit gekochte und filtrirte Wasser auf Curcumäpapier alkalisch, so ist das Oxyd nicht gehörig ausgesüßt worden. Ein Gehalt an Eisenoxyd gibt sich durch die schwärzliche

Digitized by Google

Farbe zu erkennen, welche wasserstoffschwefelsaures Schwefelammonium in der Auflösung hervorbringt, welches Reagens die reine Zinkauflösung weiß präcipitirt, oder der Eisengehalt kann auch auf die weiter unten angeführte Probe erkannt werden. Bringt Chlorbaryumauflösung in der Auflösung des Oxyds in Salzsäure einen weißen Niederschlag hervor, so ist es mit Schwefelsäure verunreinigt; geringe Antheile dieser Säure machen jedoch das Präparat nicht verwerflich. Ätzammoniak wird die salzsaure oder schwefelsaure Auflösung des Oxyds weiß niederschlagen, welcher Präcipitat bei überschüssig zugesetztem Ammoniak völlig wieder verschwindet, ist aber das Oxyd mit erdigen Theilen, als Kreide, Magnesia, Gyps verunreinigt, so bleiben diese ungelöst zurück.

Das auf trocknem Wege dargestellte Zinkoxyd fand **Wackenroder** bei Apothekervisitationen mehreremale bleihaltig, und da das käufliche Zink auch öfters noch Kadmium enthält, so wird es auch mit diesem verunreinigt vorkommen. Da nun das Bleioxyd auch aus sehr sauren, aber verdünnten Auflösungen in Salpetersäure oder auch Salzsäure durch viel Schwefelsäure vollständig gefällt wird, so darf man zu einer Zinkauflösung, welche Blei und Kadmium zugleich enthält, nur reichlich Schwefelsäure hinzusetzen, und wenn der pulvrige Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd nach und nach entstanden ist, hierauf einige Blasen Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit hindurchtreten lassen, um das Kadmium an seiner gelben Farbe sogleich zu erkennen, da eine geringe Menge des weißen Pulvers die Farbe des Schwefelkadmiums nicht beeinträchtigt. In der salpetersauren oder salzsauren Zinkauflösung lassen sich demnach Spuren von Bleioxyd durch Schwefels. nachweisen, doch kann eine geringe Trübung dem nicht in Übung erhaltenen Auge leicht entgehen; die Probe ist aber unzweideutig, da man hier weder Baryt noch Strontian zu beachten haben mag. Mehr ins Auge fallend ist die durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas entstehende schwarze Fällung, doch ist diese nicht immer rein schwarz, sondern sie ist vom Anfange an oder wird erst später grau, indem auch aus ziemlich stark sauren Auflösungen des Zinks in Salpetersäure oder Salzsäure durch längere Einwirkung des Schwefelwasserstoffs eine geringe Menge Schwefelzink mit niederfällt; auch scheidet sich aus der salzsauren Auflösung das Schwefelblei nur langsam aus. Eine schnelle und leichte Prüfung der **Flores Zinci** auf Bleioxyd ist folgende: Man kocht dieselben mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natrum eine Weile, wobei ein Theil des Natrums in ätzenden Zustand übergeht und das Bleioxyd auszieht, während von dem Zinkoxyd nichts aufgelöst wird. Die alkalische Lauge wird alsdann von Schwefelwasserstoff schwarz gefärbt und läßt auf Zusatz von Säure bis zum Überschuß Flocken von Schwefelblei fallen. Diese schnelle und sichere Prüfung kann auch mit einfach- oder zweifachkohlensaurem Kali vorgenommen werden. Das Bleioxyd wird auf diese Weise ziemlich gut und bis auf einen geringen Rückhalt von Blei, welcher in metallischem Blei bestehen möchte, aus den **Flor. Zinc.** ausgezogen, so daß man sich dieses Verfahrens

Digitized by Google

selbst zur Reinigung derselben von Bleioxyd würde bedienen können. Kohlensaures Kali dürfte aber in diesem Fall nicht angewendet werden, weil sich Zinkoxydkali bilden würde. Nach dem Kochen der Flor. Zinci mit kohlensaurem Natrum wird sich nun durch Auflösen derselben in Salpetersäure und Hineinleiten von Schwefelwasserstoff auch Kadmium und Kupfer leichter entdecken lassen. Was die Nachweisung des Eisens in dem Zinkoxyd betrifft, so kann man sehr geringe Mengen desselben wohl übersehen, wenn man eine andere Prüfung als die mit überschüssigem Ammoniak anwendet. Das Ammoniak löst nemlich das Zinkoxyd auf, und die Eisenoxydflocken setzen sich nach und nach ab, kenntlicher werdend, da sie in ihrer Suspension, wohl nur in Folge eines Rückhaltes von Zinkoxyd oder Manganoxydul, oftmals weißlich gefärbt sind. Ganz deutlich erscheinen sie, wenn man etwas kohlensaures Natrum der Auflösung hinzusetzt und das gefällte Zinkoxyd durch Hineinleiten von Chlorgas wieder auflöst. Dieses letztere Verfahren zeigt ausser dem Eisen auch Mangan, Kobalt und Nickel an, die von Chlor ungelöst bleiben.

Das Zinkhyperoxyd wird durch Digeriren des frisch gefällten gallertartigen Zinkoxydhydrates mit oxygenirtem Wasser gebildet, ist ein gelatinöseweißes Pulver, das sich schnell zersetzt und von Säuren unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd aufgelöst wird.

Das Zink ist in den Säuren vorzüglich leicht auflöslich, die dadurch gebildeten Salze enthalten das Zink als Oxyd. Die Affinität des Zinkoxyds zu den Säuren ist überhaupt sehr groß. Die Zinksalze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist; sie sind meistens in Säuren auflöslich und haben einen widrig herben adstringirenden, metallischen Geschmack; sie wirken brechenerregend. Aus den in Wasser gelösten Zinksalzen schlagen reine Alkalien das Oxyd als Hydrat weiß nieder, welches sich im Überschuß von Alkalien leicht wieder auflöst, da hingegen der durch kohlensaure Alkalien bewirkte Niederschlag in kohlensaurer Kali- und Natrumauflösung fast unauflöslich und in kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit schwer auflöslich ist. Schwefelwasserstoff fällt die Auflösungen der Zinksalze nicht, wenn die Säure stark vorwaltet, säuert man aber dieselbe nicht hinreichend an, oder ist das Oxyd an eine schwache Säure gebunden, so fällt ein Theil des Zinks als Schwefelzink nieder, bis die Säure stark vorwaltet. Schwefelwasserstoffsaures Schwefelammonium fällt aber auch aus sauren Zinkauflösungen Schwefelzink. Blutlaugensalz erzeugt in den Zinkauflösungen einen weißen, in Salzsäure schwer löslichen, in Kalilauge leicht löslichen Präcipitat. Galläpfeltinktur und schwere Metalle zeigen keine Einwirkung auf die Zinksalze; aus den Auflösungen des Zinks in schwachen Säuren scheidet aber die Gerbstofflösung einen graulichweißen Präcipitat aus. Bei Anwesenheit von nicht flüchtigen organischen Stoffen in der Zinkauflösung wird oft die Reaktion des zugesetzten Reagens verhindert. Vor dem Löthrohr mit Natrum in der innern Flamme erhitzt, beschlagen sie die Kohle weiß, welcher Beschlag beim Erhitzen phosphorescirt; mit Kobaltsalpeterauflösung befeuchtet, nehmen sie

Digitized by Google

eine grüne Farbe an. Das Zinkoxyd bildet mit Alkalien gerne Doppelsalze, welche in Wasser meistens schwerlöslich oder ganz unauflöslich sind.

Als Arzneimittel werden von den Zinksalzen angewendet: das schwefelsaure Zinkoxyd (s. 1. B. S. 246), das essigsaure Zinkoxyd (s. 1. B. S. 38) und das Cyaneisenzink. Letzteres wird am besten durch Wechselzersetzung kochendheißer Auflösungen von 83 Theilen Zinkvitriol und 60 Th. kryst. Cyaneisenkalium erhalten. Ist der Zinkvitriol nicht gänzlich von Eisen befreit gewesen, so hat dasselbe einen blaulichen Schimmer, der nach langem Auswaschen mit kalkhaltigem Wasser in eine röthliche Färbung übergeht. Wird man eine bläuliche Färbung gewahr, so muß man noch etwas Zinkvitriol zusetzen und digeriren, bis der Niederschlag vollkommen weiß erscheint. Es stellt ein weißes, unlösliches, fast geruchloses Pulver dar, welches in stärkern Säuren etwas löslich ist, ohne damit in der Kälte Blausäuregeruch zu geben; beim Kochen mit denselben wird langsam Blausäure entbunden und, hat man keine Salpetersäure angewandt, Berlinerblau ausgeschieden. Beim Erhitzen verliert es mehr als die Hälfte seines Wassergehalts, wobei etwas Geruch nach Blausäure verspürt wird; stärker erhitzt gibt es blausaures und kohlensaures Ammoniak und läßt nach heftigem Glühen Kohleneisen, Kohlenzink und Cyanzink-Zinkoxyd zurück. Beim ersten Erhitzen scheint nur das Cyanzink sein Wasser abzugeben, während das Cyaneisen dasselbe bis zur gleichzeitigen Zersetzung des Cyans behält. — Bei den hier zur Fällung angegebenen Verhältnissen wird weder Kali noch Schwefelsäure, aber alles Zink und Eisen gefällt. Bei angewandtem Überschuß von Cyaneisenkalium nimmt der Niederschlag bedeutend davon auf und geht dann trübe durchs Filter. Durchs Kochen kann er zwar in der Lauge unlöslich gemacht werden, geht aber beim Auswaschen wieder trüb durch; die trübe Flüssigkeit hellt sich nicht durch Säuren, aber sogleich durch Ammoniak auf. Der auf diese Art erhaltene Niederschlag riecht während und nach dem Trocknen sehr stark nach Blausäure, stellt kein lockeres Pulver dar und gibt mit Säuren augenblicklich Blausäure.

Auch das einfache Cyanzink ist schon als Arzneimittel zuweilen angewendet worden. Seine Bereitung geschieht durch Fällung eines auflöslichen Zinksalzes mit Cyancalcium (s. 1. B. S. 60) oder von kohlens. Kali freiem Cyankalium (s. 1. B. S. 59). Bei Anwendung des erstern muß man salzsaures oder salpetersaures Zinkoxyd gebrauchen; bei Anwendung des letztern kann man sich auch des Zinkvitriols bedienen. Je nach dem Verdünnungsgrade der Laugen wird ein in der Zusammensetzung verschiedener Niederschlag erhalten. Schindler (Geig. Mag. 36 S. 43) schlägt zur Erlangung eines leichten und lockern Präparats, welches zugleich eine bestimmte Verbindung darstellt, vor, jedes der sich zersetzenden Salze in 40 Theilen Wasser aufgelöst anzuwenden und lieber das Zinksalz nicht ganz auszufällen, als einen Überschuß des Fällungsmittels anzuwenden, um eine Verunreinigung des Präcipitats damit zu vermeiden. Den so erhaltenen Niederschlag wäscht man, nachdem er sich gesondert, auf einem Filter so lange

Digitized by Google

aus, bis die Waschflüssigkeit durch Reagentien keinen Zinkgehalt mehr zeigt. Ein zu lange fortgesetztes Auswaschen entzieht dem Präcipitat Blausäure und ändert denselben in eine basischere Verbindung um. Nach dem Trocknen stellt das Cyanzink ein blendend weißes, zartes, geschmackloses Pulver dar, das nicht mehr nach Blausäure riecht, deren Geruch sich aber während des Trocknens verbreitet. Das so erhaltene Cyanzink enthält, schnell getrocknet, keine Kohlensäure, im Fall nicht das zur Präcipitation angewandte Cyankalium solche enthielt. Es ist als ein basisches Salz anzusehen und besteht nach Procenten aus **29,90** Zink, **24,50** Cyan, **37,32** Zinkoxyd, **8,28** Wasser. Durch Hitze kann die Blausäure nicht unzersetzt abgetrennt werden. Es muß trocken und mit aller Vorsicht aufbewahrt werden, die überhaupt bei Cyanverbindungen zu beobachten ist. Wendet man bei der Bereitung geringere Verdünnung der sich zersetzenden Lösungen an, so wird das Salz minder basisch erhalten. Ein ganz neutrales Salz dürfte wohl nur dann entstehen, wenn man den concentrirten Lösungen vor der Zersetzung freie Blausäure zusetzte. Gegentheils entsteht ein noch mehr basisches Salz, wenn man die Lösungen noch mehr verdünnt, als oben bei Bereitung des offizinellen Salzes angegeben wurde, wobei sich das Bemerkenswerthe zeigt, daß je basischer der Niederschlag ist, er um so mehr gebundenes Wasser enthält, gleichsam als ob dieses die Blausäure vertrete. Bereitet man das Cyanzink mittelst eines großen Überschußes von Cyancalcium, so entsteht eine Verbindung, die nicht unbedeutend löslich ist. — Bei einem großen Überschuß von Cyankalium löst sich der zuerst entstandene Niederschlag mit Leichtigkeit wieder auf. — Man kann auch Cyanzink durch Einwirkung von verdünnter Blausäure auf aufgelöstes essigsaures Zinkoxyd, wodurch alles Zink als Cyanzink ausgefällt wird, darstellen. — Es erleidet mit der Zeit eine Zersetzung; ein von Schindler aus einer 20fachen Verdünnung gefälltes und möglichst ausgetrocknetes Cyanzink war nach 4 Monaten fest zusammengebacken, so wie kohlensaures Zink, wenn es kalihaltig ist, nach dem Trocknen erscheint; es roch stark nach Ammoniak und schmeckte süßlich, ähnlich dem Cyanzinkkalium, doch mit metallischem Nachgeschmack. Bei Erhitzung gab es an 5 p. C. kohlensaures Ammoniak. Zugleich schien sich etwas Cyanzinkammonium gebildet zu haben.

Aus der Auflösung des Cyanzinks in Cyankalium krystallisirt beim Erkalten ein Doppelsalz in glänzend weißen, regelmäßigen Oktaedern, die kein chemisch gebundenes Wasser, wohl aber 2 bis 3 p. C. Verknisterungswasser enthalten, das sich bei mäßiger Hitze unter Zerspringen der Krystalle entbindet. Nach Schindler dürfte sich dieses Salz vorzüglich zum medizinischen Gebrauch eignen.

Chlorzink entsteht, wenn Chlorgas zu erhitzten Zinkspähnen geleitet wird, auch wenn man Zinkfeile mit Quecksilbersublimat destillirt, oder die Auflösung des Zinks in Salzsäure zur Trockne verdunstet und die erhaltene Salzmasse der Destillation unterwirft. Es ist eine weißlichgraue, halbdurchsichtige, oft in prismatischen Nadeln krystallisirte, wie Wachs weiche Sub-

Digitized by Google

ſtanz von unangenehmem zuſammenziehendem Geſchmeck, welche einige Grade über dem Siedpunkt des Waſſers flüſſig wird und ſich bei einer Temperatur, welche noch unter der Rothglühhitze liegt, ſublimirt. Sie wirkt zerſtörend auf die Haut, zerfließt an der Luft und iſt in Waſſer leicht löslich. Die wäſſerige Auflöſung kann nicht zur Kryſtalliſation gebracht werden. Auch in Alkohol iſt ſie ſehr leicht auflöslich, 2 Theile Salz in 0,7 Alkohol; aus dieſer geſättigten zähen Auflöſung kryſtalliſirt das mit Alkohol verbundene Chlorzink. Wird die wäſſerige Auflöſung des Chlorzinks mit Zink gekocht, ſo bildet ſich ein baſiſches Salz. Mit kaltem Vitriolöl übergoſſen, entwickelt es raſch alles Chlor als Salzſäure. — Die Salzſäure löſt das Zink leicht unter Entbindung von Waſſerſtoffgas zu Chlorzink auf. Die Auflöſung gibt durch Abdampfung und Abkühlung keine Kryſtalle, wegen Entwicklung von Salzſäure; ſetzt man jedoch der bis zur Syrupsdicke abgedampften noch warmen Auflöſung concentrirte Salzſäure zu, ſo ſetzt ſich ſalzſaures Chlorzink beim Erkalten auf dem Boden in kleinen Kryſtallen ab, die aber ſo zerfließlich ſind, daß es kaum möglich iſt, ſie zu trocknen. Möglichſt zwiſchen Papier getrocknet, ſchmelzen ſie beim Erwärmen unter 18 p. C. Gewichtsverluſt, der von entweichender Salzſäure und Waſſer abhängt. Die Auflöſung des Chlorzinks in Äther wird als Arzneimittel angewendet und zu dieſem Zweck wird die geſättigte Auflöſung des Zinks in Salzſäure bis zur Trockne verdunſtet und das bräunlich gallertartige Salz mit Äther in kalte Digeſtion geſetzt. Nach Schindler exiſtiren noch mehrere baſiſche Chlorzinkſalze, welche theils kryſtalliniſche, theils zarte, lockere, weiße Pulver darſtellen. Mit Chlorkalium und Chlorammonium gibt das Chlorzink ſehr ausgezeichnete Doppelſalze, die man am leichteſten erhält, indem man 1 At. Zinkoxyd in Salzſäure auflöſt, dann 1 At. Digeſtivſalz oder Salmiak zuſetzt und mit der Vorſicht abdampft, die entweichende Salzſäure durch neue zu erſetzen, ſo daß ein wenig freie Säure vorherrſcht. Wird eine Kochſalzauflöſung mit Chlorzink raſch abgedampft, ſo ſetzen ſich ſechsſeitige Blättchen von ſehr ſcharfem Geſchmack und leichter Löslichkeit ab; verdünnt man aber die Lauge mit Waſſer und verdampft ſie langſam, ſo erhält man das Kochſalz für ſich kryſtalliſirt.

Mit dem Jod vereinigt ſich das Zink in 2 Verhältniſſen. Das einfach Jodzink entſteht wenn ein Überſchuß von Metall mit Jod und Waſſer digerirt und die Auflöſung verdampft wird. Es bildet eine weiße Maſſe, die unangenehm metalliſch ſchmeckt und ſich, in verſchloſſenen Gefäßen erhitzt, in 4ſeitigen Nadeln ſublimirt. Es zerfließt an der Luft, iſt in Waſſer leicht auflöslich und wird beim Röſten in Jod und Zinkoxyd zerſetzt. Die concentrirte Auflöſung des Jodzinks in Waſſer nimmt beim Digeriren noch mehr Jod auf und geht in zweifach Jodzink über. Brom und Flnor gehen gleichfalls mit dem Zink Verbindungen ein.

Schwefelzink, welches ſich natürlich als Blende findet, läßt ſich durch die Kunſt nur ſchwierig darſtellen. Man erhält es auf trocknem Wege durch Erhitzen des Zinkoxyds mit Schwefel, oder des waſſerfreien ſchwefel-

Digitized by Google

sauren Zinkoxyds mit Kohle. Auch durch rasches Erhitzen von Zink mit Zinnober oder fünffach Schwefelkalium entsteht Schwefelzink, was aber mit Explosion geschieht. Leichter erhält man es auf nassem Wege durch Fällen einer möglichst neutralen Zinkauflösung mit Schwefelwasserstoffgas. Das auf trocknem Wege erhaltene Schwefelzink ist eine gelbbraune Masse, das auf nassem Wege dargestellte ein blaßgelbes Pulver. Es schmilzt bei sehr hoher Temperatur im luftleeren Raum und wird nur langsam beim Rösten oxydirt. In Salzsäure löst es sich langsam unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf, in Sulfhydraten und Ätzalkalien ist es aber unlöslich. Es ist eine starke Schwefelbase. — Mit dem Phosphor läßt sich das Zink unmittelbar verbinden; das Phosphorzink ist metallisch glänzend, minder weiß, als reines Zink, fast bleifarbig und gibt den Geruch von Phosphor von sich, wenn es gehämmert oder gefeilt wird.

Von Ätzkali- und Ätznatrumlauge wird das Zink langsam unter Wasserstoffgasentwicklung aufgelöst; das Zinkoxydhydrat ebenfalls leicht, das geglühte Oxyd aber nur schwierig. In den kohlensauren Alkalien, mit Ausnahme des kohlens. Ammoniaks, ist es aber unlöslich. Die Auflösung des Zinkoxydhydrats in Ammoniak liefert nadelförmige Krystalle; auch von kohlens. Ammoniak wird dasselbe aufgelöst. Vermischt man eine Auflösung von Zinkoxydhydrat in Ammoniak, erhalten durch Eintropfen von Chlorzink in überschüssiges Ammoniak, mit kohlensaurem Ammoniak und läßt sie an der Luft stehen, so entstehen beim Verdampfen des Ammoniaks schöne sternförmig gruppirte, prismatische Krystalle, welche in Wasser auflöslich sind. — Der Salmiak wird vom metallischen Zink und Zinkoxyd auf dem trocknen und nassen Wege zersetzt. — Metallisches Zink, mit Kochsalzauflösung besprengt und der Luft ausgesetzt, überzieht sich nach einigen Tagen mit einem weißen Überzug; es wird aber weniger angegriffen, wenn man dasselbe mit der Salzauflösung anhaltend kocht. — Mit dem Salpeter verpufft das Zink heftig und gibt dabei eine röthlichweiße Flamme. Wird der verpuffte Rückstand mit kochendem Wasser behandelt, so erhält man eine Auflösung von Zinkoxydkali. Auch der Alkohol soll das Zink angreifen und oxydiren, wenn er darüber abgezogen wird; Succow (s. Crell's neueste Entd. in d. Ch. VII. S. 1) glaubt jedoch, daß dieses nur dann der Fall sey, wenn der Alkohol (wie Weinhefenbranntwein) Säure enthält.

Das Zink geht mit den meisten übrigen Metallen Verbindungen ein. Die Legirungen des Zinks waren zum Theil früher als das Zink bekannt. Mit dem Arsenik gibt das Zink einen spröden Metallkönig, welcher beim Auflösen in Salz oder Schwefelsäure Arsenwasserstoffgas entwickelt. — Der Verbindung des Zinks mit Kupfer zu Messing und andern ähnlichen gelben Gemischen ist schon im 1. B. S. 621 Erwähnung geschehen. Eine Verbindung von Zink mit wenig Blei und Zinn, die den Namen „nicht oxydirbares Zink" erhalten hat, widersteht weit besser als das reine Zink der Einwirkung der Säuren und salinischen Stoffe und soll sich in Wasser, an der Luft, im Meerwasser, ja selbst in Schwefelsäure von 20° unverändert erhal-

Digitized by Google

ten. — Man hat auch das Zink ſtatt des Zinns zur Überziehung kupferner und eiſerner Gefäße empfohlen; aber ſchon Prouſt (Gehl. Journ. 1804 S. 146) zeigte, daß es ſich hierzu nicht eignet und daß ſelbſt eine Legirung von Zink und Zinn unfähig iſt, ſich in Formen gießen zu laſſen oder zur Verzinnung des Kupfers anwendbar zu ſeyn.

Beim Schluß dieſes Artikels wird es nicht am unrechten Ort ſeyn, noch kürzlich derjenigen Metalle zu gedenken, die zwar nicht Gegenſtände der Pharmazie ſind, die aber doch von dem Apotheker gekannt ſeyn müſſen. Es ſind folgende:

1) **Cerium.** Dieſes Metall iſt als Oxyd von Berzelius und Hiſinger faſt gleichzeitig mit Klaproth entdeckt worden, welcher es für einen Zwiſchenkörper zwiſchen den Erden und Metallen anſah und Ochroiterde nannte. Die Ceriumoxyde kommen ſehr ſelten im Cerit, Ytterocerit, Gadolinit, Orthit, in dem baſiſch flußſauren Cerium und dem flußſauren Yttererde-Cerium vor. Das Ceriummetall iſt von Moſander am reinſten auf folgende Art dargeſtellt worden. Man erhitzt Chlorcerium mit Kalium, die Zerſetzung erfolgt plötzlich mit heftiger Wärmeentwicklung. Die erhaltene braune Maſſe wird mit Alkohol von 0,850 ſp. G. ſo ſchnell als möglich ausgewaſchen und der Rückſtand im luftleeren Raum getrocknet. Es ſtellt dann ein chokoladebraunes, durch Reiben ſtahlgraues Pulver dar, das ſchon durch die Feuchtigkeit der Luft oxydirt wird, und deßhalb beſtändig nach Waſſerſtoffgas riecht. (Göbel ſtellte das Cerium aus dem ameiſenſ. Ceroxydul durchs Glühen dar, wo es als ein ſtahlgraues Pulver zurückbleibt, welches durch Druck Metallglanz annimmt. Es enthält etwas Oxydul, welches ſich durch Salzſäure ausziehen läßt. Es weicht aber das auf dieſe Weiſe gewonnene Cerium von dem eben beſchriebenen in ſeinen Eigenſchaften ſehr ab). Das Cerium oxydirt ſich in Waſſer und löſt ſich in vielen wäſſerigen Säuren, ſelbſt in Eſſigſäure unter Waſſerſtoffgasentwicklung auf. In trockner Luft wird es erſt beim Erhitzen oxydirt, wo es mit Lebhaftigkeit verbrennt. Es gehört zu den ſtrengflüſſigen Metallen. Mit dem Sauerſtoff verbindet es ſich in 2 Verhältniſſen zu Oxydul und Oxyd. Das Oxydul, welches aus dem Chlorür durch Alkalien als Hydrat gefällt wird, iſt weiß, beim Trocknen bräunlich werdend und zum Theil in Oxyd übergehend, hat bis jetzt auch noch nicht in waſſerfreiem Zuſtande dargeſtellt werden können. In den Säuren iſt es leicht auflöslich, mit denſelben ſüßſchmeckende meiſt farbloſe Ceroxydulſalze darſtellend, die durch Blutlaugenſalz und Galläpfelaufguß weiß präcipitirt werden. — Das Oxyd erhält man, wenn das Oxydul in freier Luft lange geglüht oder ſalpeterſaures Ceroxydul durch Glühen zerſetzt wird. Es beſitzt eine ziegelrothe Farbe und wird aus ſeinen Auflöſungen durch Alkalien als dunkelgelbbraunes Hydrat gefällt. Sowohl das Oxyd als auch das Hydrat iſt, nur erſteres langſamer als letzteres, in den Säuren auflöslich; die entſtehenden Oxydſalze beſitzen eine gelbe Farbe. Mit Salzſäure entwickelt es beim Erwärmen Chlor. Das Hydrat iſt in geringer

Digitized by Google

Menge in kohlensauren Alkalien — nicht in kaustischen — mit gelber Farbe auflöslich. Borax gibt mit Ceroxyd ein schön rothes, beim Erkalten gelbes Glas; Phosphorsalz mit vielem Ceroxyd ein schön rothes, beim Erkalten und in der innern Flamme farbloses Glas. Soda löst dasselbe nicht auf, gibt aber auf der Kohle weißes Ceroxydul. Mit dem Chlor verbindet es sich in 2 Verhältnissen zu Chlorür und Chlorid. Das erstere bildet eine poröse farblose Masse, die schnell feucht wird und deren Auflösung in Alkohol mit grüner Flamme brennt. Es wird beim Erhitzen des Schwefelceriums in trocknem Chlorgas erhalten. Das Chlorid, durch Auflösen des Oxyds in kalter Salzsäure dargestellt, ist flüssig, rothgelb und in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. — Bromcerium entsteht durch Auflösen des Oxyduls in Bromwasserstoffsäure; Fluorür durch Einwirkung der Flußsäure auf das Oxydul, und Fluorid, welches sich als Mineral krystallisirt findet, durch Einwirkung der Flußsäure auf das Oxyd. — Schwefelcerium erscheint als eine poröse Masse oder in glänzenden Schuppen von rother oder gelber Farbe, das mit dem Musivgold Ähnlichkeit besitzt. Ferner geht das Cerium auch mit dem Phosphor und der Kohle Verbindungen ein.

2) Titanium, Titan, Menakan. Das Titan wurde zuerst von Gregor im Menakanit wahrgenommen; aber Klaproth hat es eigentlich bei seiner Analyse des sogenannten rothen Schörls entdeckt. Es findet sich als Oxyd im derben Titanerz, dem Rutil u. s. w., mit Kiesel- und Kalkerde verbunden im Titanit und mit Eisen im Titaneisen. Pfaff fand es in manchen Sorten Schwefelsäure, auch in den hessischen Schmelztiegeln ist es nachgewiesen worden. Seit einiger Zeit hat man es noch an mehreren Orten in Hochofenschlacken in England und Deutschland angetroffen, und zwar in Gestalt äußerst harter, kupferfarbiger, fast unschmelzbarer Würfel, die man schon früher bemerkt, aber für Kupferkies gehalten hatte, und von denen Wollaston zeigte, daß sie reines Titan von 5,3 sp. Gew. sind. Röggerath (n. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 385) beschreibt ein ausgezeichnetes Stück Titanmetall, welches sich zu Düren in der Sammlung des Bergmeisters Schulze befindet. Seine Herkunft ist unbekannt; es scheint aus einem Hochofen herzustammen. Es wiegt 6 Unzen, wovon wenigstens 4 Unzen metallisches Titan sind; dieses ist glänzend kupferroth, theils derb, theils mit glänzenden Krystallfacetten. Es scheint ein Theil eines noch größern Stücks zu seyn. Auch im Glimmer, im Sande des Plattensee's, in vielen Feldspath- und Serpentinarten soll es öfter in geringer Menge vorkommen. Es ist schwer zu reduziren. Aus dem rothen Schörl wird es erhalten, wenn man diesen im gepulverten Zustande mit dem 6fachen Gewicht kohlens. Kali schmilzt, die geschmolzene Masse zerreibt und mit heißem Wasser aufweicht. Das Titanoxyd scheidet sich als ein weißes Pulver aus, dem man durchs Auslaugen mit Wasser das anhängende Kali entzieht und es dann mit Kohle oder Öl vermengt in einem verschlossenen Kohlentiegel in dem heftigsten Essenfeuer reduzirt. Liebig gibt in Pogg. Ann. (XXI. 159) ein auf Rose's Angaben gegründetes Verfahren an, das Titan in jeder beliebigen

Digitized by Google

Quantität leicht darzustellen. Man leitet zu diesem Behuf Ammoniakgas durch eine horizontal in einem Ofen liegende, halb und locker mit Chlortitanammoniak angefüllte, 2—3′ lange und ¼″ breite Glasröhre. Nach allmähligem Erhitzen bis zum Weichwerden der Röhre reduzirt sich das Titansalz vollkommen und erscheint, nach dem Erkalten herausgeschüttet, als dunkelviolettes Pulver, oder in kupferglänzenden Blättchen. Heiß an die Luft gebracht, verbrennt dasselbe gerne. Clarke will aus Titanoxyd vor dem Knallgasgebläse ein silberweißes Metall erhalten haben.

Das Titan besitzt eine kupferrothe Farbe, vielen Glanz, den es aber im gepulverten Zustande verliert. Es ist spröde, doch in kleinen Blättchen etwas dehnbar, läuft, wenn es der Luft ausgesetzt wird, schon bei gewöhnlicher Temperatur an und verwandelt sich in der Glühhitze, anfangs schwarz werdend, zuletzt in weißes Oxyd. Von den Säuren wird es nicht aufgelöst; das fein zertheilte Titan wird aber von Salpetersäure oder Königswasser in Oxyd verwandelt. In einem erwärmten Gemisch von Salpetersäure und Flußsäure ist es jedoch auflöslich. Durch Schmelzen mit Salpeter (am besten mit etwas kohlensaurem Natrum und Borax) wird das halbgeschmolzene oder krystallisirte (kupferrothe) Titan oxydirt und dann von der Salzsäure aufgelöst.

Das Titanoxyd (Titansäure) kommt natürlich als Rutil vor und bildet sich, wie vor erwähnt worden, beim Erhitzen des Metalls an der Luft, vorzüglich leicht wird das fein zertheilte Titan in Oxyd verwandelt. Aus dem Titanchlorid wird es als Hydrat durch Alkalien gefällt, ebenso durch anhaltendes Kochen der Auflösung des Titanchlorids in Wasser. Dasselbe ist weiß, im frischen Zustande flockig und geht beim Auswaschen als eine Milch durchs Filter, welches aber nicht stattfindet, wenn das Wasser ein Salz enthält. Durchs Erhitzen verliert es das Hydratwasser. Das künstlich dargestellte Oxyd erscheint als ein weißes, geschmackloses Pulver, welches beim jedesmaligen Erhitzen eine gelbe Farbe annimmt, beim Erkalten aber wieder weiß wird. Es kommt in der Hitze nicht in Fluß. Das durch Ammoniak gefällte bildet nach Rose nach dem Glühen eine bräunliche, feste, demantglänzende, dem Rutil ähnliche Masse. Letzterer schmilzt vor dem Knallgasgebläse zuerst zu einer Schlacke und reduzirt sich hierauf zu Metall. Das Titanoxyd gibt mit Borax ein klares farbloses, bis gelbes, nach dem Erkalten farbloses und bei großem Zusatz emailweißes Glas, welches in der innern Flamme erst allmählig gelb bis dunkelgelb und braun wird, auch blaugeflattert erscheint. Mit Phosphorsalz gibt es leicht (auch das metallische Titan) ein klares farbloses oder beim Glühen auch schwachgelbes Glas. Von Kobaltsolution wird es schwarz oder dunkelgrau gefärbt. Das natürliche und das geglühte Oxyd ist in Säuren (die Flußsäure und erhitzte Schwefelsäure ausgenommen) unauflöslich, das Hydrat löst sich dagegen in den Säuren auf. Das geglühte Oxyd wird in den Säuren auflöslich durchs Schmelzen mit kohlensaurem Kali oder Natrum, wo es nach dem Auswaschen mit Wasser, mit Alkali verbunden (als saures titans. Alkali) hinter-

Digitized by Google

bleibt und von mäßig verdünnter Salzsäure farblos oder mit schwach gelblicher Farbe vollkommen aufgelöst wird. Das Titanoxyd ist geschmacklos; das künstliche röthet selbst nach dem Glühen denjenigen Theil der Lakmustinktur, den es in sich saugt. Die Auflösungen des Titanoxyds in den Säuren sind theils gelb, theils farblos, sie schmecken herb und sehr sauer; beim Abdampfen liefern sie einen nicht krystallinischen Rückstand, der, wenn beim Abdampfen Säure entwichen ist, sich nicht mehr völlig in Wasser löst. Reine und kohlensaure Alkalien fällen daraus Titanoxydhydrat, welches sich in einem Überschuß des Fällungsmittels nicht wieder auflöst, aber in Salzsäure auflöslich ist. Schwefelwasserstoffsäure bringt in den Titanoxydlösungen keinen Niederschlag hervor, schwefelwasserstoffsaures Schwefelammonium fällt blos Titanoxydhydrat, welches von Eisen oft grün oder schwarz erscheint. Mit Kaliumeisencyanür entsteht ein gelblichgrüner, mit Galläpfeltinktur ein gelbrother oder bräunlichrother Präcipitat. Zink, Eisen und Zinn ertheilen den sauren Lösungen des Titanoxyds zuerst eine violette, dann blaue (Zinn jedoch mehr eine amethystrothe) Färbung, und schlagen dann ein bei Zinn bräunlichrothes, bei Zink und Eisen bläulich, später bläulichgraues Pulver (von Titanoxydul) nieder, welches nach einigen Tagen wieder zu weißem Oxyd wird.

Mit Salzbasen vereinigt sich das Titanoxyd (Titansäure) zu den titansauren Salzen, die theils natürlich vorkommen, theils durch Zusammenschmelzen und zum Theil auch auf nassem Wege dargestellt werden können. Sie sind meistens in Wasser unauflöslich und werden durch Salzsäure zersetzt. Mit Phosphorsalz geben sie in der Reduktionsflamme, besonders beim Zusatz von Zinn, ein purpurfarbnes Glas, welches beim Erkalten dunkler, fast schwarz wird. Gegen Zinn, Eisen und Zink beim Zusatz von Salzsäure verhalten sie sich wie die vorerwähnten Auflösungen des Oxyds in Säuren. — Chlortitan wird erhalten, wenn man entweder über gepulvertes und glühendes Metall oder über ein glühendes Gemenge von Titansäure und Kohlenpulver einen Strom von Chlorgas leitet. Es ist eine dem Libav'schen Geist sehr ähnliche Flüssigkeit, die dicke weiße Dämpfe ausstößt, Feuchtigkeit an der Luft anzieht und krystallisirt. Mit Wasser vereinigt sie sich unter starker Erhitzung; die Auflösung wird durchs Erhitzen milchig, indem sich Titanoxyd abscheidet. Mit Ammoniak bildet das Chlortitan ein braunrothes Pulver (Chlortitan-Ammoniak.) Mit dem Phosphor und Schwefel verbindet sich das Titan gleichfalls. In der Flußsäure ist das Titanoxyd zu Fluor-Titan löslich, das mit vielen Fluormetallen eigenthümliche Doppelsalze darstellt.

3) Tantalum, Tantal. (Columbium). Dieses Metall ist äußerst selten und wurde von Hatchet im Jahr 1801 in einem amerikanischen Foßil gefunden und mit dem Namen Columbium bezeichnet. Später fand es Eckberg in 2 schwedischen Fossilien, dem Tantalit und Yttertantalit, und nannte es Tantal, welcher letzterer Name allgemein angenommen wurde. Es kommt nur im oxydirten Zustande in den genannten Fossilien

Digitized by Google

in Verbindung mit Yttererde, Eisenoxydul, Manganoxydul ꝛc. vor. — Man erhält das Metall, wenn man die Erze mit dem Hydrat des feuerbeständigen Kali glüht und die alkalische Auflösung mit Salpetersäure sättigt, worauf ein weißes Pulver (Tantalsäure) zu Boden fällt. Wird dasselbe im Kohlentiegel vor das Gebläsfeuer gebracht, so erzeugt sich Tantaloxyd, welches mit einer dünnen Lage von Metall überzogen ist. Am besten wird es durchs Erhitzen des getrockneten Fluor-Tantalkalium mit Kalium gewonnen, wo es nach dem Ausziehen des gebildeten Fluorkaliums mit Wasser zurückbleibt. Es erscheint als ein schwarzes Pulver, welches nach dem Trocknen unter dem Polirstahl einen deutlichen Metallglanz annimmt, die Electrizität nur sehr schwierig leitet, im Ofen noch nicht, aber nach Children durch eine galvanische Batterie zu röthlichgelben Körnern geschmolzen worden ist. Es wird von Salpetersäure und Königswasser, so wie von Ätzlauge nicht angegriffen; ist überhaupt nur in der Flußsäure unter Wasserstoffgasentwicklung löslich, oxydirt sich aber beim Schmelzen mit reinen und kohlensauren Alkalien zur Säure auf Kosten des Wassers, die sich mit dem Alkali verbindet. An der Luft entzündet es sich noch weit unter der Glühhitze und verglimmt mit großer Lebhaftigkeit vollständig zu Tantalsäure. — Die Tantalsäure ist ein weißes, unschmelzbares, geruch- und geschmackloses, in Säuren (mit Ausnahme der Flußsäure) und Alkalien auf nassem Wege unauflösliches Pulver; aus den auf trocknem Wege bereiteten tantalsauren Alkalien durch Säuren niedergeschlagen, stellt sie aber eine weiße, aufgequollene Masse (Tantalsäurehydrat) dar. Mit doppelt schwefelsaurem Kali gibt sie beim Schmelzen eine im Glühfeuer klare Flüssigkeit, aus der erstarrten Masse scheidet Wasser gleichfalls Tantalsäurehydrat aus. Dasselbe reagirt sauer, aber nicht mehr nach dem Glühen; ist in Flußsäure vollständig, in Vitriolöl ein wenig auflöslich, reichlich auf nassem Wege in zweifachsauerkleesaurem Kali, aus welcher Auflösung sie durch Alkalien wieder als Hydrat, durch Kaliumeisencyanür gelb und durch Galläpfeltinktur orangefarbig gefällt wird. Die tantalsauren Salze sind theils in Wasser löslich, theils darin unlöslich. Aus der Auflösung des tantalsauren Kalis wird die Tantalsäure nur zum Theil gefällt. Die saure Flüssigkeit hinterläßt aber beim Abdampfen zur Trockenheit die Tantalsäure als ein in Wasser und Salzsäure unauflösliches Pulver. Es ist wahrscheinlich, daß die Tantalsäure, gleichwie die Kieselsäure, in zwei isomerischen Modifikationen auftritt. — Das Tantaloxyd wird aus der geglühten Tantalsäure enthalten, wenn man diese in einem Kohlentiegel stark glüht, wobei nur die äußere Hülle der zusammengesinterten Masse zu Metall, das Innere dagegen zu Oxyd reduzirt wird. Es ist eine feste, dunkelgraue, im Strich glänzende Masse, die beim Glühen verglimmt und von keiner Säure aufgelöst wird, mit Kalihydrat zusammengeschmolzen aber in Tantalsäure übergeht. Das Pulver ritzt Glas. — Chlortantal entsteht beim Erhitzen des Metalls in Chlorgas mit lebhafter Entzündung desselben. Es erscheint als ein mehlartiges unkrystallisirbares Pulver, von schwachgelblichweißer Farbe, das sich in der Hitze sublimirt und

Digitized by Google

durch Wasser unter heftigem Zischen und Erhitzung in sich abscheidende Tantalsäure und in wässerige Salzsäure, die nur wenig Tantalsäure gelöst behält, zerlegt wird. — Fluortantal entsteht, wenn Tantal oder Tantalsäurehydrat in Flußsäure aufgelöst wird. Verdampft man diese Auflösung bei 30° Wärme, so scheiden sich daraus Krystalle ab, welche eine Verbindung von Fluortantal und Flußsäure sind, die sich ohne Rückstand im Wasser auflösen. Wenn aber diese Krystalle an der Luft verwittern, oder wenn die Auflösung zur Trockne verdampft wird, so verflüchtigt sich die freie Säure und man erhält das emailartige Fluortantal, welches weder schmelzbar noch sublimirbar ist und auch beim Glühen unzersetzt bleibt. Dasselbe bildet mit Basen eigene Salze. — Im Schwefeldampf verbrennt das Tantal mit Lebhaftigkeit zu Schwefeltantal. Mit dem Phosphor scheint es keine Verbindung einzugehen.

4) Wolframium. Wolfram, Scheel, Tungsteinmetall. Das Wolframmetall findet sich in geringer Menge oxydirt (als Wolframsäure) und mit Kalkerde verbunden im Tungstein und etwas häufiger mit Eisen und Mangan verbunden im Wolfram, dann auch als wolframsaures Bleioxyd. Scheele und Bergmann haben es als unreine Säure in dem Tungstein zuerst entdeckt, daher es den Namen Scheel (Scheelium) erhalten hat. Von den Brüdern d'Elhuyart wurde das Wolframmetall zuerst dargestellt. Man kocht den feingepulverten Wolfram eine Zeitlang mit starker Salzsäure, scheidet die klare Auflösung von dem entstandenen gelben Pulver (Wolframsäure), wäscht dieses mit Wasser aus, löst es in Ammoniak auf, verdunstet die Auflösung zur Trockne, mischt den Rückstand mit feingepulverter Kohle und setzt das Gemenge 20 Minuten lang einem sehr heftigen Feuersgrade in einem bedeckten hessischen Schmelztiegel aus. Nach dem Erkalten des Tiegels finden sich beim Öffnen desselben am Boden kleine Körner des Wolframmetalls. Leitet man über glühende Wolframsäure, welche Kali enthält, Wasserstoffgas, so lange dieses Sauerstoff entzieht, so wird die Säure reduzirt und das erhaltene Metall ist dann zur Entfernung des beigemengten wolframs. Kali mit schwacher Ätzlauge auszukochen. Nach Berzelius läßt sich die Wolframsäure auch auf der Kohle unter kohlensaurem Natrum durch die innere Löthrohrflamme leicht reduziren.

Das Wolfram hat im vollkommen metallischen Zustande die Farbe des Eisens, ist sehr hart, spröde und zugleich eines der schwersten Metalle, denn sein spez. Gew. beträgt 17,63—17,6. Es gehört ferner zu den strengflüssigsten und feuerbeständigsten Metallen, daher man es nur sehr selten als glänzendes Metallkorn erhält. Erst in der stärksten Weißglühhitze kommt es in Fluß und hält dieselbe aus, ohne sich zu verflüchtigen. Bei einer Temperatur, die nicht bis zum Rothglühen des Metalls steigt, bemerkt man auf seiner Oberfläche Regenbogenfarben, wie beim Eisen. Bei der gewöhnlichen Temperatur wird es von der atmosphärischen Luft kaum verändert, aber beim Glühen an derselben oxydirt es sich zu Wolframsäure, besonders im pulverförmigen Zustande, in welchem es beinahe wie Zunder verbrennt.

Digitized by Google

Das Verhalten der Säuren zu dem Wolframmetall ist noch nicht genau gekannt. Vom Königswasser wird es zur Säure oxydirt. Mit dem Sauerstoff verbindet es sich in 2 Verhältnissen und stellt eine Säure und ein Oxyd dar.

Die Wolframsäure wird durch Glühen des nach obiger Angabe aus dem Wolframerz dargestellten wolframsauren Ammoniaks erhalten, oder, nach Berzelius, wenn man das Wolframerz mit 2 Th. kohlens. Kali schmilzt, die geschmolzene Masse in Wasser auflöst, durch Salpetersäure präcipitirt und die unreine Wolframsäure mit schwefelwasserstoffs. Schwefelammonium digerirt, welches die Wolframsäure auflöst, die Auflösung filtrirt, durch Salpetersäure Schwefelwolfram präcipitirt, dieses mit Salpetersäure angesäuertem Wasser auswäscht, trocknet und durch gelindes Rösten in Wolframsäure verwandelt. Aus dem Tungstein kann man durch Salpetersäure die Wolframsäure unmittelbar abscheiden. Die Wolframsäure, welche aus 1 At. Sauerstoff besteht, ist ein blaßgelbes oder röthlichgelbes, nach dem Glühen grünlichgelbes Pulver; sie ist geschmacklos, unschmelzbar und röthet kaum befeuchtetes Lakmuspapier. In Wasser ist sie unauflöslich. Von Salzsäure oder Flußsäure wird sie nur in unbedeutender Menge aufgelöst, in den übrigen Säuren ist sie ganz unlöslich. Vor dem Löthrohr auf der Kohle wird sie schwarz und zu Oxyd reduzirt. Mit Borax gibt sie auf Platin ein farbloses bis gelbes, nach dem Erkalten farbloses bis emailweißes Glas, welches in der innern Flamme und leichter noch auf der Kohle gelb bis dunkelgelb, nach dem Erkalten gelblich bis gelblichbraun wird. Mit Phosphorsalz gibt sie auf Platin ein farbloses bis gelbliches Glas, welches in der innern Flamme und auf der Kohle sehr schön blau wird. Bei Gegenwart von Kiesel- oder Alaunerde entsteht die blaue Farbe schwierig und erst auf Zusatz von Zinn. In ätzenden Alkalien ist sie sehr leicht, in kohlensauren aber weniger gut auflöslich; nach dem Glühen ist ihre Auflöslichkeit in Alkalien nur gering. Wird sie mit Salpeter, mit ätzendem und kohlensaurem Kali geglüht, so entsteht leicht auflösliches wohlframsaures Kali. Auch mit den übrigen Basen geht sie Verbindungen ein. Die wolframsauren Salze sind gewöhnlich weiß, zeigen ein sehr beträchtliches specifisches Gewicht und sind feuerbeständig, wenn die Basis fix ist. In Wasser sind sie größtentheils unauflöslich, nur die Salze der Alkalien, der Bittererde und Kalkerde sind auflöslich. Sie werden von den Säuren, besonders von der Salpetersäure, Salzsäure, Königswasser und Schwefelsäure sämmtlich zersetzt, wobei unauflösliche Doppelsäuren niederfallen, welche Kali und einige andere Basen zurückhalten, wenn keine Siedhitze angewendet wird. Nach Anthon (J. f. prkt. Ch. IX. 6) soll durch Präcipitation aus einem Alkalisalz mittelst einer verdünnten Säure, oder durch fortgesetztes Waschen der wasserfreien gelben Säure Wolframsäurehydrat erhalten werden, das gelblichgrau und durchscheinend, oder schwarz und glänzend ist. Es besteht nach demselben aus 1 At. Säure und 18 At. Wasser.

Digitized by Google

Das Wolframoxyd, aus 1 At. Metall und 2 At. Sauerstoff bestehend, entsteht bei gelindem Glühen der Wolframsäure unter Wasserstoffgas, oder beim Glühen des wolframsauren Kalis mit Salmiak. Es besitzt eine braune Farbe, bleibt an der Luft unverändert, verbrennt aber schon in mäßiger Hitze zu Wolframsäure. Es gibt mit Säuren keine Salze, oxydirt sich bei Einwirkung concentrirter Kalilauge auf Kosten des Wassers und bildet wolframsaures Kali. Mit Natrum geht es eine merkwürdige Verbindung ein, die krystallisirt, eine goldgelbe Farbe hat und weder von Säuren — Flußsäure ausgenommen — noch von Alkalien zersetzt wird. — Ein blaues Wolframoxyd, das man als wolframsaures Wolframoxyd ansieht, entsteht aus der mit Salzsäure vermischten Wolframsäure durch Zink, und wird nach Malaguti stets von gleicher Beschaffenheit erhalten, wenn man reine Wolframsäure in einer an eine Barometerröhre geblasenen Glaskugel mit trocknem Wasserstoffgas bei einer Hitze reduzirt, welche die Flamme einer gewöhnlichen einfachen Alkohollampe hervorbringt, womit so lange fortzufahren ist, als sich noch Wasserdämpfe bilden. Auch beim Glühen des wolframsauren Ammoniaks in einer Retorte entsteht das blaue Wolframoxyd. Dasselbe besitzt eine indigblaue Farbe, oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft und beim Kochen mit Ätzkali leicht zu Wolframsäure, und besteht nach Malaguti aus 2 At. Wolfram und 5 At. Sauerstoff. Er läßt es aber unentschieden, ob dieses blaue Oxyd als wirkliches intermediäres Oxyd oder als ein basisches wolframsaures Wolframoxyd zu betrachten sey. — Mit dem Chlor verbindet sich das Wolfram in 3 Verhältnissen. Das Chlorür, sich beim Erhitzen des Metalles in Chlorgas bildend, krystallisirt in Nadeln, hat eine dunkelrothe Farbe, schmilzt leicht, ist sublimirbar und wird von Wasser zersetzt in Salzsäure und in sich abscheidendes violettes Oxyd. — Weißes Chlorid wird beim Erhitzen von Wolframoxyd in einem Strom von Chlorgas erzeugt; das Oxyd entzündet sich, es entsteht Wolframsäure und Chlorid, wobei letzteres sublimirt. Das Chlorid erscheint schuppig, wie die Borarsäure, ist schwach gelblichweiß gefärbt und verflüchtigt sich in der Wärme ohne vorher zu schmelzen. Durch Wasser wird es schnell in Wolframsäure und Salzsäure zerlegt. Ein rothes Chlorid, welches der Zusammensetzung des blauen Oxyds entspricht, hat Wöhler durchs Erhitzen des Schwefelwolframs in einem Strom von Chlorgas dargestellt. Es krystallisirt in langen Nadeln von schöner rother Farbe als das Chlorür, ist leicht schmelzbar und flüchtiger als das weiße Chlorid; als Gas hat es die Farbe des salpetrigsauren und wird durch Wasser, gleich dem vorhergehenden, vollkommen in Wolfram- und Salzsäure zersetzt. — Fluorwolfram wird beim Auflösen der frisch gefällten Wolframsäure in Flußsäure erhalten. Die Auflösung ist farblos und trocknet bei gelinder Wärme zu einer anfangs gelben und dann grünlichen Masse ein. — Mit dem Schwefel vereinigt sich das Wolframmetall zu einem Sulfid und Sulfuret. Das erstere wird aus der Auflösung der Wolframsäure in einem Sulfohydrat durch eine im Überschuß zugesetzte Säure gefällt, hat eine leberbraune

Digitized by Google

Farbe und ist in Wasser mit gelber Farbe löslich. Das Wolframsulfuret wird erhalten, entweder wenn Wolframsäure mit Zinnober in einem Tiegel mit Kohlenpulver bedeckt, stark geglüht, oder wenn Schwefelgas oder Schwefelwasserstoffgas über weißglühende Wolframsäure geleitet wird. Es besitzt eine schwarze Farbe und ist in Wasser unlöslich. — Mit dem Phosphor geht es ebenfalls eine Verbindung ein.

5) Molybdaenum, Molybdän, Wasserblei. Das Molybdänerz (Wasserblei) wurde lange Zeit mit dem Graphit verwechselt, mit welchem es auch im Äußern große Ähnlichkeit hat. Es enthält aber in Verbindung mit Schwefel ein eigenthümliches Metall, das sich ausser dieser Verbindung nur noch mit Sauerstoff verbunden als molybdänsaures Bleioxyd findet. Das Metall läßt sich aus dem Schwefelmolybdän darstellen, wenn man dasselbe so lange mit Salpetersäure erhitzt, bis es sich in ein weißes Pulver (Molybdänsäure) verwandelt hat, das man mit Wasser auswäscht und trocknet. Man bringt dann dasselbe in einen Tiegel, umgibt es mit Kohlenpulver und setzt den Tiegel dem Gebläse aus. Gelingt die Reduktion noch nicht vollkommen, so wiederholt man dasselbe Verfahren in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel noch einmal. Gewöhnlich wird das Molybdän als ein graues metallisches Pulver erhalten, das beim Drucke Metallglanz annimmt. Im geschmolzenen Zustande hat es eine silberweiße Farbe und einen Glanz, der das Mittel zwischen Zinn- und Silberglanz hält, auch besitzt es eine solche Härte, daß es 12löthiges Silber ritzt. Es ist zwar spröde, zeigt aber etwas Duktilität und ist strengflüssiger als Mangan, so daß es erst im heftigsten Essenfeuer in Fluß kommt. Das spez. Gew. ist 7,5—8,6. Es bleibt in trockner Luft unverändert, oxydirt sich aber bei feuchter Luft, in Berührung mit Wasser, so wie beim Erhitzen unter Zutritt der Luft, so daß es schon beim Dunkelrothglühen sich entzündet. Auch brennt es, wenn man es auf eine glühende Kohle legt und einen Strom Sauerstoffgas darauf leitet, wobei es einen weißen Dampf ausstößt, welcher sich zu kleinen nadelförmigen Krystallen verdichtet. In der Rothglühhitze zersetzt es die darüberstreichenden Wasserdämpfe, sich zu Säure oxydirend. Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure und selbst Flußsäure lösen das Metall nicht auf; von Vitriolöl wird es jedoch beim Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure in eine braune Masse verwandelt. Salpetersäure und Königswasser lösen es aber leicht auf. Durch erhitzten Salpeter oxydirt es sich mit Heftigkeit; durch erhitztes Kalihydrat nur unvollkommen unter Wasserstoffgasentbindung. — Das Molybdän hat 3 Oxydationsstufen, von denen die zwei niedrigen Salzbasen sind, die höhere aber eine Säure darstellt, die jedoch gegen stärkere Säuren sich basisch verhält. Das Molybdänoxydul, aus gleichen Atomen Metall und Sauerstoff bestehend, wird erhalten, wenn man das molybdänsaure Ammoniak, abgeschlossen von der Luft, einige Zeit stark glüht, oder wenn man die Auflösung eines molybdänsauren Salzes in Salzsäure, die mit Zink so lange digerirt worden ist, bis die Flüssigkeit schwarz erscheint, mit Alkali fällt, wo das Oxydul als Hydrat ausgeschieden wird. Das Oxydul so wie das Hydrat

Digitized by Google

besitzt eine schwarze Farbe, verwandelt sich beim Erhitzen an der Luft in Molybdänsäure, muß also im luftleeren Raum getrocknet werden und zeigt als Hydrat beim Glühen ein Verbrennen. In Wasser ist es unauflöslich und hat keine Wirkung auf blaue Pflanzenfarben. In Säuren ist es schwer auflöslich, doch wird es von Salzsäure ziemlich leicht aufgelöst, damit eine sehr dunkelschwarze, bei starker Verdünnung braune Auflösung liefernd, die einen adstringirenden nicht metallischen Geschmack besitzt und, mit Ammoniak gesättigt, mit Schwefelammonium einen gelbbraunen, mit Blutlaugensalz einen röthlichbraunen Niederschlag erzeugt. Schwefelwasserstoff bringt darin anfangs keine Fällung, später aber eine schwarze, von Schwefelmolybdän, hervor. Das geglühte Oxyd ist unauflöslich; in Alkalien, kaustischen wie kohlensauren, ist auch das Hydrat unauflöslich, dagegen ist es in kohlensaurem Ammoniak auflöslich, wenn dieses zu der Oxydulsalzauflösung im Überschuß gesetzt wird. Vor dem Löthrohr ertheilt es dem Phosphorsalz eine grüne, dem Borax eine braunrothe Farbe. Das Molybdänoxydul liefert mit flüchtigen oder im Feuer zersetzbaren Säuren in der Glühhitze in Molybdänsäure sich verwandelnde Salze; übrigens haben alle Molybdänoxydulsalze eine mehr oder weniger dunkelbraunrothe Farbe. — Das **Molybdänoxyd** (1 At. Metall 2 At. Sauerstoff) erhält man auf trocknem Wege, wenn man ein molybdänsaures Alkali mit Salmiak erhitzt und die geglühte Masse mit Wasser behandelt, als ein kupferfarbenes metallglänzendes Pulver. Als Hydrat fällt es nieder, wenn die Auflösung der Molybdänsäure in Salzsäure auf Molybdän-Metallpulver, oder auch auf Kupfer einwirkt und dann die dunkelrothe Auflösung durch Ammoniak gefällt wird, oder wenn man Molybdänchlorid durch Ammoniak niederschlägt. Das Hydrat ist, frisch gefällt, voluminös, braun oder rostgelb, schmeckt schwach metallisch, während das reine Oxyd keinen Geschmack besitzt, und verliert beim Erwärmen das Hydratwasser. Das noch feuchte Hydrat wird an der Luft grün und blau, indem molybdänsaures Molybdänoxyd (blaues Molybdänoxyd) entsteht. Getrocknet bleibt es an der Luft unveränderlich, wird es aber beim Zutritt derselben geglüht, so geht es in Molybdänsäure über. In Wasser ist es unauflöslich und hat keine Wirkung auf die Pflanzenfarben. Von den Säuren äußert nur die concentrirte Vitriolsäure einige Wirkung auf dasselbe, dagegen ist das Hydrat leicht in den Säuren auflöslich. So ist das Hydrat auch in bedeutender Menge auflöslich in Wasser, damit eine bräunlichgelbe Flüssigkeit gebend, die an der Luft durch Oxydation grün oder blau gefärbt wird; es ist aber darin unlöslich, wenn das Wasser Salze aufgelöst hält. Auch in Alkohol ist es in geringer Menge löslich. Obwohl das Hydrat das Lakmus schwach röthet, so kann es doch nicht zu den Säuren gezählt werden, da es sich nicht in ätzenden Alkalien auflöst oder damit Verbindungen eingeht; in kohlensauren Alkalien ist es aber löslich. Die **Molybdänoxydsalze** entstehen, wenn man das Oxydhydrat in den Säuren auflöst, oder wenn man überschüssiges Molybdän mit der Säure, in welcher man es lösen will, digerirt und so lange Schwefelsäure hinzutröpfelt,

Digitized by Google

bis die andere Säure mit Molybdänoxyd gesättigt ist. Sie sind schwarz oder roth und lösen sich nach der verschiedenen Menge des Wassers mit schwarzer, brauner oder gelber Farbe auf. Durch Alkalien wird daraus das Oxyd gefällt, welches sich in einem Überschuß der kohlensauren Alkalien vollständig wieder auflöst. Gegen Blutlaugensalz und Schwefelwasserstoff verhalten sie sich wie die Auflösung des Oxydulsalzes. Vor dem Löthrohr ertheilen sie dem Phosphorsalz in der innern Flamme auf Platindraht geschmolzen, eine schöne grüne Farbe, welche sich besonders gut beim Erkalten ausnimmt. Dem Borax ertheilen sie in der innern Flamme eine braunrothe Farbe; auf Kohle mit Natrum geglüht, erfolgt Reduktion. — Die Molybdänsäure, welche aus den vorigen Oxydationsstufen durch fortgesetztes Erhitzen oder, wie schon oben erwähnt worden, durch Behandeln des Schwefelmetalls oder des reinen Metalls mit hinreichender Salpetersäure entsteht, erscheint als eine weiße Masse oder in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt, ist leicht zu einer gelben Flüssigkeit schmelzbar, beim Zutritt der Luft auch leicht sublimirbar, und bildet dann entweder eine blaßgelbe krystallinische Masse oder lange, glänzende Nadeln und Schuppen. In Wasser ist sie in nur geringem Grade auflöslich, indem sie 870 Theile davon erfordert. Sie verbindet sich nicht chemisch mit Wasser zu Hydrat. Feuchtes Lakmus wird von ihr geröthet. Ungeglüht ist sie in Säuren auflöslich, mit welchen sie Verbindungen bildet, in denen sie gleichsam die Basis vorstellt; geglüht ist sie unauflöslich, ausgenommen in doppeltweinsaurem Kali, in welchem sie sich auch dann erst durch Kochen auflöst. Vor dem Löthrohr auf der Kohle wird sie von der Kohle absorbirt und zum Theil als graues Metallpulver reduzirt. Mit Borax gibt sie auf Platin ein farbloses bis gelbes, auch dunkelgelbes bis dunkelrothes, nach dem Erkalten farbloses, auch opalartiges bis bläulichgraues, unklares Glas. Mit Phosphorsalz erzeugt sie auf Platin ein gelbgrünes, nach dem Erkalten fast farbloses Glas, welches in der innern Flamme oder auf Kohle dunkelschmutziggrün wird. Beim Kochen mit sehr concentrirter Salzsäure entwickelt die Molybdänsäure Chlorgas und wird zum Theil in Molybdänchlorid verwandelt. Mit den Alkalien verbindet sie sich auf trockenem und nassem Wege zu molybdänsauren Salzen. Diese sind farblos oder gelblich; in Wasser meistens schwer oder gar nicht auflöslich; die neutralen Alkalisalze sind leicht, die sauren weniger leicht auflöslich, die Auflösungen schmecken schwach alkalisch; die Salze mit starken Salzbasen werden beim Glühen nicht zersetzt; das molybdänsaure Ammoniak hinterläßt aber bei gelindem Glühen an der Luft reine Molybdänsäure. Die Auflösungen der molybdänsauren Salze werden von den Säuren gefällt und der Niederschlag — die Molybdänsäure — durch einen größeren Zusatz Säure — die Salpetersäure ausgenommen — wieder aufgelöst. Von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium werden die Salzauflösungen bei Zusatz von Säure braun und von Blutlaugensalz rothbraun gefällt. Zink und Zinn, auch Eisen, färben die Flüssigkeit blau (auch wohl grün) und dann schwarzbraun. Beim Kochen der molybdänsauren Salzauflösungen mit Molybdän, Molybdänoxydul oder

Digitized by Google

Oxyd und Zusatz von Salzsäure entsteht molybdänsaures Molybdänoxyd von blauer Farbe. Man erhält diese Verbindung (*blaues Molybdänoxyd*), wenn man einen Theil gepulvertes Molybdän und 2 Theile Molybdänsäure in kochendem Wasser zusammenreibt, die Auflösung filtrirt und in einer Temperatur, welche 40° R. nicht übersteigt, verdunstet, wo dann das sogenannte blaue Oxyd im Zustand eines feinen Pulvers zurückbleibt. Es ist in Wasser weit auflöslicher als die Molybdänsäure und röther Lakmus. — Mit dem Chlor verbindet sich das Molybdän in mehreren Verhältnissen. Das *Chlorid* entsteht, wenn über das erhitzte Metall Chlor geleitet wird, wo es sich auf dem kältern Theil des Apparats in Krystallen condensirt. Es ist von dunkelgrauer oder schwarzer Farbe, zusammenziehend metallisch schmeckend, leicht schmelzbar, läßt sich sublimiren, raucht etwas an der Luft und wird nach längerer Zeit zersetzt. Vom Wasser wird es mit solcher Heftigkeit aufgelöst, daß die Flüssigkeit kocht und braust, als wenn ein Gas sich entwickelte, was nicht der Fall ist. Das *Chlorür* wird dargestellt, wenn man über gepulvertes und fast bis zum Glühen erhitztes Metall Molybdänchlorid leitet; es erscheint als eine zusammengebackene, nach dem Erkalten dunkelrothe Masse, die zusammenziehend, nicht metallisch schmeckt und selbst im kochenden Wasser nur unbedeutend löslich ist. Bei Ausschluß der Luft läßt es sich sublimiren, wird aber, bei Zutritt derselben erhitzt, zersetzt. Wird eine gesättigte Auflösung des Oxydhydrats in Salzsäure zur Trockne verdunstet, so erhält man ein schwarzes in Wasser auflösliches Salz, salzsaures Molybdänchlorür. Ein *Superchlorid* entsteht beim Erhitzen von wasserfreiem Molybdänoxyd in Chlorgas. Das Salz sublimirt und Molybdänsäure bleibt zurück. Es ist gelblichweiß, krystallisirt in Schuppen, schmeckt zusammenziehend, hintennach säuerlich, sublimirt erst in starker Hitze und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. — Jod und Molybdän verbinden sich zu *Jodür* und *Jodid*; beide erscheinen in fester Gestalt und sind in Wasser leicht löslich. Eben so geht es mit *Fluor* mehrere Verbindungen ein. — Das *Molybdänsulfuret*, welches sich im Mineralreich als Molybdänerz (Wasserblei) findet, bildet sich künstlich, wenn Schwefelwasserstoff auf feuchte Molybdänsäure oder auf die Auflösung derselben in Salzsäure einwirkt. Es ist bleigrau, abfärbend, metallglänzend, ohne Geruch und Geschmack, in verschlossenen Gefäßen unschmelzbar und unveränderlich, wird aber beim Erhitzen unter Zutritt der Luft zersetzt, wobei schweflige Säure entsteht und Molybdänsäure im Rückstand bleibt. Von Salpetersäure wird es, wie schon erwähnt worden, leicht oxydirt, aber nicht aufgelöst, von Königswasser zugleich aufgelöst. Schwefelsäure löst es im Kochen unter Entwicklung von schwefliger Säure mit blauer Farbe auf. Von Ätzlauge wird es im Kochen kaum angegriffen, beim Schmelzen findet eine Verbindung mit dem Kali statt, die sich mit brauner Farbe im Wasser auflöst. Das Molybdän bildet ferner mit dem Schwefel noch zwei andere Schwefelungsstufen, nemlich ein *Molybdän-Sulfid* und ein *Molybdän-Supersulfid*. — Phosphor und Molybdän vereinigen sich zu *Phosphor-Molybdän*, das noch nicht

Digitized by Google

näher untersucht worden ist. Auch mit den übrigen Metallen bildet das Molybdän Legirungen, die ebenfalls noch nicht genau erkannt sind.

6) Uranium, Uran. Das Uran wurde von Klaproth im Jahre 1789 entdeckt, und zwar in der aus Uranoxydul größtentheils bestehenden Pechblende. Es findet sich ferner als Uranoxyd im Uranocker und als phosphorsaures Uranoxyd im Uranit. Es wird aus der Pechblende dargestellt, indem man dieselbe röstet, dann in Königswasser auflöst, die filtrirte Auflösung verdunstet und sie unter Umrühren ½ Stunde lang so stark erhitzt, bis sie salpetrigsaure Dämpfe ausstößt. Der Rückstand wird mit destillirtem Wasser aufgenommen, die Auflösung filtrirt, mit Ammoniak im Überschuß versetzt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, nach dem Auswaschen in Salpetersäure aufgelöst und die Auflösung zum Krystallisiren gebracht. Man löst dann das erhaltene salpetersaure Uranoxyd in Wasser auf und scheidet daraus durch Ätzlauge das reine Oxyd aus. Die Reduktion desselben zu Metall gelingt am besten, wenn man es mit Kohlenpulver genau vermengt, in einen kleinen Tiegel eindrückt, das Gemeng mit Kohlenpulver überdeckt, den Tiegel in einen größern stellt und nun das heftigste Gebläsefeuer einwirken läßt. Leichter erfolgt jedoch die Reduktion des Uranoxyds, nach Berzelius, aus dem kleesauren Uranoxyd durch Glühen desselben für sich bei abgehaltener Luft, oder durch Zerlegen des Chlorurankaliums durch Wasserstoff in der Glühhitze. — Das nach der ersten Methode dargestellte Uran hat eine eisengraue Farbe und bildet ein sehr poröses Haufwerk von feinen, metallischglänzenden Nadeln; das auf letztere Art reduzirte Uran erscheint dagegen nach dem Auswaschen mit Wasser in kleinen octaedrischen, stark metallischglänzenden, beinahe schwarzen Krystallen, die im Sonnenlichte unter der Loupe durchsichtig und dunkelbraun erscheinen und durch Reiben in ein dunkelrothes, nicht metallischglänzendes Pulver verwandelt werden. Richter erhielt jedoch aus dem von Eisen befreiten Oxyd einen Metallkönig von spiegelglatter Oberfläche, der schönsten Stahlfarbe und einem Korne, welches das Korn des besten Stahls übertraf. Das Uran ist sehr strengflüssig, noch strengflüssiger als das Mangan, und sehr feuerbeständig. An der Luft und im Wasser bleibt es unverändert; läßt man aber über das in einer Porcellanröhre glühende Metall Wasserdämpfe streichen, so findet eine Wasserzersetzung statt. Wird es bis zur anfangenden Glühhitze erhitzt, so verbrennt es gleich einer Kohle unter Feuerentwicklung. In Salpetersäure ist es auflöslich und ist aus seiner Auflösung im reguliniſchen Zustande noch nicht ausgeschieden worden. Durch Schwefel- und Salzsäure wird es selbst in der Glühhitze nicht oxydirt. — Mit dem Sauerstoff geht es zwei Verbindungen ein. Das Oxydul findet sich als Pechblende und wird aus dem Oxyd durch Glühen erhalten; es stellt eine schwarze feste Masse oder ein schwärzlichgrünes Pulver dar, das sich mit Wasser zu einem Hydrat verbindet, in welchem Zustande es aus den Oxydulsalzen mittelst Fällen durch Ätzkalien gewonnen wird. Es hat eine graugrüne Farbe, die aber durch Aufnahme von Sauerstoff bald in Gelb übergeht. Erhitzt man es einige Stunden mit

Digitized by Google

der Flüssigkeit, aus der es gefällt wurde, so geht es unter Wasserverlust zu einem schwarzen Pulver zusammen. Das Uranoxydul enthält unter allen Salzbasen die geringste Menge Sauerstoff. Das geglühte Oxyd löst sich in den Säuren schwierig, das durch Verbrennen des Metalls erhaltene leicht darin auf. Noch leichter löst sich das Hydrat in den Säuren. Die Uranoxydulsalze sind grün, herbschmeckend, ihre Lösungen werden durch ätzende und kohlensaure Alkalien graugrün gefällt, im Überschuß der letztern sind sie wieder mit grüner Farbe löslich. Durch schwefelwasserstoffsaures Schwefelammonium entsteht ein graugrüner in kohlens. Ammoniak auflöslicher, durch Blutlaugensalz ein braunrother und durch Galläpfeltinktur ein rothbrauner Niederschlag. Durch Aussetzen der Auflösungen an die Luft gehen die Oxydulsalze in Oxydsalze über. Mit den Glasflüssen gibt das Oxydul ein schwarzes Email, daher es auch in der Porzellanmalerei als schwarze Farbe Anwendung findet. Nach Wackenroder soll das Uranoxydul grüne Gläser geben, welche auf Kohle grün bleiben. Das Uranoxydul besteht aus gleichen Atomen Metall und Sauerstoff. — Das Uranoxyd findet sich in der Natur, wiewohl selten, als Uranocher; es entsteht aus dem Oxydul durch Einwirkung der Luft und bei Behandlung des Metalls und des Oxyduls mit Salpetersäure. Aus seinen Salzen kann es nicht rein abgeschieden werden, sondern der durch Alkalien erhaltene Niederschlag ist eine Verbindung des Oxyds mit der Base, so daß das Oxyd sowohl die Rolle einer Base als die einer Säure übernehmen kann. Es besitzt eine gelbe Farbe, entwickelt beim Glühen Sauerstoff, zu Oxydul zurückkehrend, und bildet mit den Säuren die Uranoxydsalze, welche gelb gefärbt und in Wasser leicht auflöslich sind. Die ätzenden und kohlensauren Alkalien fällen die Auflösungen der Uranoxydsalze hellgelb, die durch kohlens. Alkalien erhaltenen Niederschläge lösen sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder auf, besonders leicht in doppeltkohlensaurem Alkali. Blutlaugensalz bewirkt in den Auflösungen einen rothbraunen Niederschlag, Schwefelwasserstoff wirkt nicht, aber Schwefelammonium erzeugt einen braunen Niederschlag von Schwefeluran. Die in Wasser unlöslichen Salze sind leicht in Salzsäure löslich. Vor dem Löthrohr ertheilen sowohl die Oxyd- als Oxydulsalze dem Borax oder Phosphorsalz auf Platindraht geschmolzen, in der äussern Flamme eine gelbe, in der innern eine grüne Farbe. Bei dem Phosphorsalz geht die gelbe Farbe der äußern Flamme schon beim Erkalten in die grüne über. Das Uranoxyd bildet gerne Doppelsalze. Es besteht aus 2 At. Uran und 3 At. Sauerstoff. — Durch Auflösen des Oxyduls in Salzsäure und Abdampfen zur Trockne wird Uranchlorür als eine grüne, pulverförmige, unkrystallisirbare, an der Luft zerfließende Substanz erhalten. Das Uranchlorid bildet sich durch Auflösen des Oxyds in Salzsäure, durch Abdampfen und scharfes Erhitzen des Rückstandes. Es erscheint in pomeranzengelben Nadeln, zerfließt und wird an der Luft zersetzt, ist in Wasser, nicht völlig entwässertem Alkohol und Äther mit gelber Farbe auflöslich und letztere Auflösung geht, dem Sonnenlicht ausgesetzt, sich entfärbend in Chlorür über. — Schwefel-

Digitized by Google

uran kann auf trocknem Wege nur dadurch erhalten werden, daß man über in einer Porzellänröhre glühendes Uranoxyd Schwefelkohlenstoffdampf leitet. Auf nassem Wege läßt es sich durch Niederschlagen der Uransalze mit Schwefelalkalimetallen darstellen. Es ist pulverförmig, schwarz, wird beim Erhitzen oxydirt, von Salzsäure kaum, aber von Salpetersäure schon in der Kälte unter Zurücklassung von Schwefel aufgelöst. Mit Jod, Brom und Fluor geht das Uran ebenfalls Verbindungen ein, die sämmtlich gelb gefärbt und in Wasser leicht auflöslich sind. Die Legirungen des Urans, welche durch Reduktion der Uranoxydsalze mittelst Wasserstoff erhalten werden, sind sämmtlich Pyrophore.

7) Tellurium, Tellur. Dieses Metall, welches sich im Mineralreich ziemlich selten als gediegenes Tellur in Verbindung mit Gold, Silber, Kupfer ꝛc. als Schrifterz, Gelberz, Tellurwismuth findet, wird, nach Berzelius (Jahresb. 12 S. 101), am zweckmäßigsten aus dem kürzlich bei Schemnitz in Ungarn aufgefundenen Tellurwismuth auf folgende Weise dargestellt: Das Erz wird zerrieben, zur Befreiung von den fremden Stoffen gewaschen, das Pulver mit dem Doppelten seines Gewichts an kohlens. Kali vermengt, mit Olivenöl zu einem steifen Teige angerührt, dieser in einen Tiegel gelegt, der mit einem Deckel wohl verschlossen werden kann, hierauf der Tiegel anfangs vorsichtig, zuletzt bis zum vollen Rothglühen erhitzt und, wenn sich zwischen dem Tiegel und seinem Deckel keine Flammen mehr zeigen, derselbe vom Feuer abgehoben und erkalten gelassen. Die erkaltete Masse, welche porös und dunkelbraun ist, wird zu Pulver zerrieben, auf ein Filter gebracht und darauf mit zuvor wohl ausgekochtem und erkaltetem Wasser ausgelaugt. In die durchgelaufene, Tellurkalium enthaltende, purpurrothe Flüssigkeit bläst man vermittelst eines Blasrohrs Luft ein, wodurch das Kalium oxydirt und das Tellur gefällt wird. Das gefällte Metall ist mit siedendem Wasser zu waschen, zu trocknen, zu schmelzen, dann in einem ovalen Porzellangefäß, welches in ein Porzellanrohr gesetzt wird, bis zum Glühen zu erhitzen und während demselben ein Strom Wasserstoffgas darüber zu leiten. Das sonst schwer zu verflüchtigende Tellur läßt sich auf diese Weise leicht verdampfen und sammelt sich in dem kältern Theil des Rohrs, das kaum merklich geneigt seyn darf, so daß das Metall von der Stelle fließt, wo es zuerst condensirt wird. In dem Porzellangefäß bleibt dann ein kleiner Regulus zurück, der meist aus Tellurgold besteht, mit einem Gehalt von Tellurkupfer, Tellureisen und Tellurmangan, welche Metalle sämmtlich mit dem im Wasser aufgelösten Tellurkalium vereinigt waren.

Das Tellur hat eine zinnweiße, ins Bleigraue sich neigende Farbe, metallischen Glanz, ein blättriges Gefüge, ist spröde, von 6,25 sp. Gew., leitet die Electrizität wie die übrigen Metalle, schmilzt etwas schwerer als Blei, aber leichter als Antimonium, entzündet sich, etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, und verbrennt mit lichtblauer, am Rande grünlicher Flamme, unter Ausstoßung eines geruchlosen oder schwachsäuerlichen (bei Anwesenheit von Selen rettigartigen) riechenden weißen Rauchs, der sich an kalte Körper

Digitized by Google

als ein weißes Oxyd anlegt. In Salpetersäure und Königswasser ist es leicht auflöslich, aber nicht in Salzsäure. Mit dem Sauerstoff verbindet sich das Tellur in zwei Verhältnissen, zu Telluroxyd (tellurige Säure) und zu Tellursäure. Die tellurige Säure, aus 1 At. Metall und 2 At. Sauerstoff bestehend, hat zwei isomerische (jedoch durch Wassergehalt verschiedene) Modifikationen. Die wasserfreie Modifikation A entsteht durch Erhitzen des Metalls an der Luft, also unter Einfluß einer erhöhten Temperatur und setzt sich aus einer salpetersauren Auflösung des Tellurmetalls mit der Zeit von selbst in Gestalt einer krystallinischen Rinde ab. Sie besitzt eine weiße Farbe, ist leicht schmelzbar und im geschmolzenen Zustande durchsichtig, dunkelgelb, nach dem Erkalten wieder weiß werdend, anfangs keinen, später einen unangenehmen metallischen, den Silbersalzen ähnlichen Geschmack zeigend und feuchtes Papier erst nach längerer Zeit röthend. Sowohl in concentrirter als in verdünnter Salpetersäure ist sie nur in höchst geringer Menge auflöslich, leicht in Salzsäure und in Ätzlauge, aber nur wenig in kohlensauren Salzen; Wasser nimmt nur bei fortgesetztem Sieden etwas weniges davon auf. — Die B tellurige Säure wird durch Einwirkung von Alkalien auf erstere gebildet und kann aus der alkalischen Auflösung durch Salpetersäure gefällt werden. Sie fällt auch auf Zusatz von Wasser aus der salpetersauren Auflösung als eine weiße voluminöse Masse nieder, wenn die Salpetersäure nur kurze Zeit auf das Metall eingewirkt hat; desgleichen wenn man die Auflösung der Modifikation A in Ätzlauge durch eine Säure neutralisirt. Sie kann auch in Krystallen erscheinen, die bei dem Übergang in die Modifikation A ohne Zerfallen schön orangegelb gefärbt werden. Die B tellurige Säure ist auf einem Filter zu sammeln, mit eiskaltem Wasser auszuwaschen und an der Luft (jedoch nicht über 12° R.) zu trocknen. Sie entwickelt sogleich einen scharf metallischen Geschmack, röthet Lakmus augenblicklich, ist in Wasser ziemlich leicht, eben so leicht in den Säuren und in den ätzenden und kohlensauren Alkalien löslich und hat eine große Neigung in die Modifikation A überzugehen. Sobald nemlich die Temperatur derselben auf + 18 erhöht wird, fällt sie zu Körnern zusammen; versucht man ihre Lösung in der Wärme abzudunsten, so trübt sich die Flüssigkeit von der neugebildeten, viel schwerlöslichern Modifikation A und verliert die Eigenschaft das Lakmuspapier zu röthen. — Die tellurige Säure sublimirt in der Hitze nur wenig; vor dem Löthrohr auf der Kohle wird sie leicht und rasch zu Metall reduzirt und verflüchtigt. Von Borax und von Phosphorsalz wird sie auf Platin zu einem farblosen Glase aufgelöst, welches auf Kohle von reduzirtem Metall grau erscheint. Die tellurige Säure gibt eigene Salze (tellurigsaure Salze), von denen die mit Alkalien dargestellten in Wasser löslich, die mit den alkalischen Erden höchst schwerlöslich sind, die mit den eigentlichen Erden und Metalloxyden sind unlöslich. Mit den Alkalien und alkalischen Erden gibt die tellurige Säure Salze in drei Sättigungsgraden: neutrale, zweifach- und vierfach-tellurigsaure Salze. Die neutralen, aus 1 At. Basis und 1 At. Säure, erhält man

Digitized by Google

am besten durch Zusammenschmelzen abgewogener Quantitäten Säure und des kohlensauren Alkalis. Im Glühen wird die Kohlensäure ausgetrieben, das Salz schmilzt und schießt gewöhnlich beim Erstarren in sehr regelmäßigen Krystallen an. Die geschmolzene Quadritellurite bilden alle ein durchsichtiges Glas. Die tellurigsauren Salze sind übrigens farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist, sie schmecken schwach metallisch und werden auf Kohle unter schwacher Detonation zu Tellurmetallen reduzirt, wobei eine grüne Flamme entsteht. Starke Salzsäure löst sie mit gelber Farbe auf. — Aus der Auflösung der tellurigsauren Alkalien in Wasser fällt Zink das Tellur im metallischen Zustande. Die tellurige Säure gibt mit den Säuren Salze, die als Telluroxydsalze anzusehen sind. Die Affinität des Telluroxyds zu den Säuren ist gering. Die mit den Mineralsäuren werden von Wasser zersetzt, welches basische Salze abscheidet. Mit Oxalsäure, Weinsteinsäure und Zitronensäure bildet sie krystallisirende Salze, welche beim Wiederauflösen nicht zersetzt werden. Mit zweifachweinsteinsaurem Kali (Weinstein) bildet sie ein zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknendes, in kochendem Wasser wieder lösliches Salz, welches von kaltem Wasser unter Abscheidung von telluriger Säure zersetzt wird. Die Auflösung des Telluroxyds in den Säuren wird durch Alkalien weiß, als Telluralkali gefällt, das im Übermaß des Fällungsmittels auflöslich ist. Schwefelwasserstoff präcipitirt sie schwarzbraun und Galläpfeltinktur bräunlichgelb.

Die Tellursäure hat gleich der tellurigen Säure 2 isomerische Modifikationen, die ebenfalls durch Wassergehalt verschieden sind, aber auch verschiedengeartete (isomerische) Salze geben. Die A Modifikation ist in Wasser unlöslich; die B Modifikation darin löslich. Erstere wird durch Erhitzung aus B erhalten. Die Tellursäure bildet sich auf nassem Wege durch Königswasser höchst unvollkommen, entsteht dagegen auf trocknem Wege durch Behandlung telluriger Säure mit Salpeter, und kann am besten aus dem tellursauren Baryt durch Digestion mit einem Viertel seines Gewichts Vitriolöl, das zuvor mit Wasser verdünnt worden ist, als flüssige Säure erhalten werden. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten die B Säure in farblosen, plattgedrückten, sechsseitigen Prismen mit ganz stumpfer vierseitiger Zuspitzung aus. Sie besitzt einen nicht sauren, sondern metallischen, dem Silbersalpeter ähnlichen Geschmack, röthet das Lakmus nur schwach und enthält in diesem Zustande 23,5 PC. Wasser, welche sie nicht bei + 80° R. verliert. Über diese Temperatur hinaus, jedoch noch weit unterhalb der Glühhitze, verliert sie 15,6 PC. oder 2 Drittel ihres Wassergehalts, ohne daß deßhalb die Krystalle zerfallen. Jetzt löst sie sich so träge in Wasser, daß es scheint, sie sey unlöslich, allein bei langer Einwirkung des Wassers so wie beim Kochen löst sie sich allmählig. Das letzte Drittel des Wassers erfordert zu seiner Austreibung eine noch höhere Temperatur und es bleibt dann die A Säure als ein dunkelgelbes, in allen Flüssigkeiten unlösliches Pulver zurück. Erhitzt man die Säure noch höher, so zersetzt sie sich, gibt Sauerstoffgas aus und hinterläßt tellurige Säure als

Digitized by Google

schneeweißes Pulver. — Die tellursauren Salze, welche die B Tellursäure bildet, haben dieselben Sättigungsgrade wie die tellurigsauren. Sie schmecken metallisch, das Kalisalz scharf kaustisch; die alkalischen sind allein im Wasser auflöslich; die andern lösen sich in Salzsäure auf, ohne sich gelb zu färben, noch beim Verdünnen dieser Auflösung mit Wasser einen Niederschlag zu bilden, beim Erwärmen hingegen entwickeln sie Chlor und gehen in tellurigsaure über. Beim gelinden Erhitzen gehen die B tellursauren Salze in A tellursaure Salze über und nehmen eine gelbe Farbe an; bei stärkerer Erhitzung verlieren sie Sauerstoff und werden zu tellurigsauren; sie sind in Wasser unlöslich. — Die Tellursäure wird aus ihrer Auflösung nur bei längerer Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Schwefeltellur verwandelt. Sie gibt mit Bleioxydsalzen einen Niederschlag und nach Sättigung mit Ammoniak auch mit Barytsalzen. Der Tellursäure fehlt gänzlich die Eigenschaft, sich mit andern Säuren in der Art, wie z. B. die Molybdänsäure, Wolframsäure, zu verbinden. Sie besteht aus 1 At. Tellur und 3 At. Sauerstoff. — Mit dem Wasserstoff bildet unter allen Metallen das Tellur allein eine gasförmige Säure, welche durch Einwirkung der Salzsäure oder der verdünnten Schwefelsäure auf Tellurkalium, Tellurzinn oder Tellurzink dargestellt wird. Dieses Gas ist ungefärbt, besitzt einen dem Schwefelwasserstoff ähnlichen Geruch, einen hepatischen Geschmack, röthet feuchtes Lakmus, verbrennt angezündet, in Berührung mit der Luft, mit bläulicher Flamme zu Wasser und telluriger Säure, bildet mit Wasser, von welchem es verschluckt wird, die wässerige Hydrotellursäure, welche durch atmosphärische Luft in Wasser und metallisches Tellur zersetzt wird und verhält sich zu den Metallsalzen wie das Schwefelwasserstoff, indem es in den Auflösungen derselben Niederschläge von Tellurmetallen hervorbringt.

Das Tellur hat dieselbe Eigenschaft, wie Selen und Schwefel, sich mit den Salzbildern (Chlor, Brom, Jod, Fluor ꝛc.) nach solchen Verhältnissen zu verbinden, daß es fast aussieht, als wäre es nicht den Gesetzen der bestimmten Proportionen unterworfen. Das Tellur kann sich im Schmelzen nach allen Verhältnissen mit Salzbildern verbinden und ist das Metall in größerem Überschuß vorhanden, so behält es sein gewöhnliches Aussehen, seinen Metallglanz, seinen krystallinischen Bruch ꝛc. Es kann dann eine Zeit lang in vollem Glühen erhalten werden, ohne den damit verbundenen Salzbilder zu verlieren, und die einzige Art, wodurch sich dieser verräth, ist, daß es feuchtes Lakmuspapier entweder sogleich oder doch nach einiger Zeit röthet. Das Tellur kann sogar mit Haloidsalzen zusammengeschmolzen werden; so gibt es z. B. mit Chlorsilber einen zähen, harten, silberweißen Regulus, der im Bruch krystallinisch ist. Diese Eigenschaften zeigen, wie Berzelius sagt, hinreichend, daß es nur die Ähnlichkeit im Aussehen ist, wodurch das Tellur mit den andern eigentlich so genannten Metallen Ähnlichkeit hat. — Tellurchlorid entsteht, wenn über gepulvertes Tellur so lange Chlorgas geleitet wird, bis die anfangs gebildete schwarze und undurchsichtige Flüssigkeit gelb und durchsichtig erscheint. Auf nassem Wege bildet es sich, wenn

Digitized by Google

tellurige Säure in Salzsäure aufgelöst wird. Diese Verbindung ist ein farbloser, krystallinischer Körper, der leicht schmilzt, dabei gelb und bei höherer Temperatur dunkelroth wird, in's Sieden geräth und destillirbar ist. Zu Wasser verhält es sich ganz wie das Antimonchlorid, gibt aber mit Wasser keine krystallisirte Verbindung, sondern zerfließt zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, die zuletzt so viel Wasser aufnimmt, daß sie unklar erscheint und sich in ein basisches Salz verwandelt. Es besteht aus 1 At. Tellur und 2 At. Chlor. — Das Tellurchlorür, welches Rose entdeckt hat, entsteht aus dem Chlorid, wenn dieses mit gleichem Gewicht gepulverten Metall vermischt und zusammengeschmolzen wird. Es ist kaum krystallinisch, von schwarzer, gepulvert gelbgrüner Farbe, leicht schmelzbar und sublimirbar, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfließt. Bei der Zersetzung, die es durch Wasser erleidet, bildet sich neben der Salzsäure aus der Hälfte des Metallgehalts tellurige Säure, und die andere Hälfte wird reduzirt, daher wird das durch Wasser milchweiß gewordene Chlorür beim Zusatz von Salzsäure metallisch, indem diese Säure die ausgeschiedene tellurige auflöst. Beide Chlorverbindungen können mit andern Chlorüren zu Doppelsalzen verbunden werden. Die des Chlorids sind gelb, die des Chlorürs schwarz und geben ein grünes Pulver. — Bromtellur (Tellurbromid) entsteht am leichtesten, wenn in eine in eiskaltem Wasser stehende Röhre Brom gegossen und dazu gepulvertes Tellur gesetzt und umgerührt wird, der Überschuß von Brom kann im Wasserbade abdestillirt werden. Das zurückbleibende Tellurbromid ist dunkelgelb, schmelzbar, nach dem Erstarren krystallinisch. Es sublimirt theils zu einem gelben Mehl, theils zu krystallinischen Nadeln, wird an der Luft langsam feucht, ist ohne Zersetzung in einer geringen Menge Wasser zu einer dunkelgelben Flüssigkeit löslich, die beim Verdunsten über Vitriolöl rothgelbe Krystalle von wasserhaltigem Tellurbromid gibt, welche zuletzt zu einem gelben Pulver verwittern. An der Luft zerfließen sie sehr rasch. Von mehr Wasser werden sie zersetzt und geben, je nach dem Grade der Verdünnung, krystallinisches und gelbliches basisches Salz oder tellurige Säure. Es läßt sich in allen Verhältnissen mit dem Tellur zusammenschmelzen. Wie das Chlorid und Jodid bildet es ebenfalls Doppelsalze. — Das Tellurbromür läßt sich aus dem Bromid, wie das Chlorür aus dem Chlorid darstellen, wenn das Bromid mit Tellurmetall zusammengeschmolzen und destillirt wird. Es ist schwarz, krystallinische Nadeln bildend; verhält sich übrigens in der Wärme gegen Wasser und zur Luft wie das Tellurchlorür. — Mit Jod geht das Tellur ebenfalls 2 Verbindungen ein. Das Jodid entsteht, wenn fein gepulverte tellurige Säure in einer bedeckten Flasche mit Jodwasserstoffsäure digerirt wird. Es ist ein schwarzes, in kaltem Wasser unlösliches Pulver, welches bei der Destillation zersetzt wird. Von kochendem Wasser erleidet es eine Zersetzung und löst sich dann in der gebildeten Jodwasserstoffsäure auf. Beim Verdunsten in der Wärme verflüchtigt sich allmählig Jod, und zuletzt bleibt das Jodid als schwarzes Pulver zurück. Das Jodid gibt stahlgraue, metallglänzende Doppelsalze. — Durch Erhitzen von Tellur

Digitized by Google

mit überschüssigem Jod erhält man das Tellurjodür. Zuerst geht Jod weg, welches wenig Tellur enthält, dann setzt sich das schwarze metallglänzende Jodür an. Es ist in Wasser unlöslich, von Ammoniak und Salzsäure aber wird es unter Abscheidung von Tellur zersetzt. Fluortellur ist farblos und äußerst zerfließlich. Mit Wasser gibt es eine basische krystallinische Verbindung. — Mit dem Schwefel läßt sich das Tellur verbinden; es fällt Tellursulfid zu Boden, wenn Schwefelwasserstoff längere Zeit auf eine verdünnte Auflösung der Tellursäure einwirkt. Eine andere Schwefelungsstufe des Tellurs entsteht durch Zersetzung von telluriger Säure mit Schwefelwasserstoff. Beide Verbindungen besitzen eine schwarze Farbe und finden sich so wie Selentellur schon gebildet in der Natur vor. Das Tellur verhält sich gegen die übrigen Stoffe analog den entsprechenden Schwefel- und Selen-Verbindungen, so daß das Tellur eigentlich diesen Stoffen angereiht werden müßte, von welchen es sich aber dadurch unterscheidet, daß es die Elektrizität leitet. Einige Tellurpräparate wurden bereits als den entsprechenden Antimonpräparaten ähnliche Körper zum Arzneigebrauch vorgeschlagen.

8) Vanadium, Vanadin. Dieses Metall, welches von Sefström in einer Eisensorte, die sich durch außerordentliche Weichheit auszeichnete, entdeckt wurde, hat von Berzelius nach der skandinavischen Gottheit Vanadios seinen Namen erhalten. Es ist seitdem von Wöhler in einem Mineral von Zimapan in Mexiko und von Johnston zu Wanlockhead in Schottland als vanadinsaures Bleioxyd von dreierlei Art auf Gallmei gefunden worden. Sefström stellte es aus der Frischschlacke dar, welche beim Frischen des vanadinhaltigen Roheisens erhalten wird; es kann aber am leichtesten durch Reduktion aus der Vanadinsäure mittelst Wasserstoffgas bei heller Rothglühhitze dargestellt werden, oder wenn man Vanadinchlorid mit trocknem Ammoniakgas sättigt und erhitzt, besonders wenn man dabei Ammoniakgas über das Salz leitet. Das Vanadin hat eine fast silberweiße Farbe, ist metallglänzend, spröde, so daß es zu Pulver gerieben wird, wenn man es poliren will. Es ist luftbeständig und bekommt nur nach einiger Zeit einen Stich in's Röthliche und mattern Glanz. Von kochender Vitriolsäure, Salzsäure und Flußsäure wird es nicht aufgelöst, wohl aber von Salpetersäure und Königswasser; die Auflösung ist schön dunkelblau. Von Ätzlauge wird es selbst bei der Siedhitze nicht aufgelöst; es zersetzt auch das kohlensaure Kali in der Glühhitze nicht. Von Zink wird das Vanadin nicht reduzirt, weder aus alkalischen noch sauren Auflösungsmitteln. In seinen Verbindungen hat es die meiste Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Molybdäns und Chroms.

Das Vanadin hat 3 Oxyde; das erste ist ein Suboxyd, und wird erhalten, wenn man eines der höhern Oxyde in Wasserstoffgas glüht, oder wenn man bei Glühhitze die Vanadinsäure auf Kohle schmilzt. Es besteht aus 1 At. Metall und 1 At. Sauerstoff. Es ist dunkelgrau metallglänzend, unschmelzbar an der Luft; durch Erhitzen entzündlich, verbrennt es wie Zunder

Digitized by Google

zu schwarzem Oxyde; der Luft ohne Erhitzung ausgesetzt, oxydirt es sich ebenfalls und färbt alsdann das Wasser grün (vanadinsaures Vanadinoxyd). Es ist als zusammenhängende Masse ein guter Leiter der Elektrizität und gegen Zink ist es weit elektronegativer als Kupfer oder Platin. Es ist nur in Salpetersäure mit blauer Farbe unter Salpetergasentwicklung auflöslich. Als Suboxyd kann es weder mit Säuren noch mit Basen verbunden werden.

Das zweite Oxyd (Vanadinoxyd) läßt sich aus dem vanadinsauren Ammoniak durch Erhitzung in einer Retorte, bis kein Ammoniak mehr entweicht, darstellen. Auf nassem Wege wird es durch Fällung eines Vanadinsalzes mit kohlensauren Alkalien als Hydrat erhalten. Das Oxyd ist in reinem Zustande schwarz, erdig, geschmacklos, beim Schmelzpunkt des Glases noch unschmelzbar und in der Luft leicht oxydirbar, sowohl wenn man es glüht, als auch wenn man es feucht darin liegen läßt. Das Hydrat ist eine grauweiße, leichte, sich schwer in Wasser absetzende Masse, die sich äußerst schnell an der Luft oxydirt, beim Trocknen ein bläuliches, in Säuren leicht lösliches Pulver liefert, das man auch beim Aufbewahren des trocknen Oxyds in lufthaltigen Gefäßen erhält. In Wasser ist es unauflöslich; nach langer Zeit färbt sich das Wasser grün, was von der höhern Oxydation durch die Luft herrührt. Es vereinigt sich sowohl mit Säuren als mit Basen. Seine Salze mit den Säuren sind im wasserfreien Zustande mehrentheils dunkelbraun oder grün, und im wasserhaltigen eben so schön und rein blau, wie Kupfervitriol, bekommen aber durch höhere Oxydation einen Stich ins Grüne oder Gründgelbe. Sie haben einen den Eisenoxydsalzen ähnlichen Geschmack. Im Allgemeinen sind sie schwierig krystallisirt zu erhalten. Alkalien, reine wie kohlensaure, fällen grauweißes Oxydhydrat, welches im Überschuß mit brauner Farbe aufgelöst wird, ein noch größerer Überschuß des Alkali bewirkt einen braunen in alkalischem Wasser unauflöslichen Niederschlag (Vanadinoxyd-Alkali). Kaliumeisencyanür schlägt die Vanadinoxydsalze gelb nieder, der Niederschlag wird an der Luft grün. Schwefelwasserstoffgas wirkt nicht darauf ein, aber Schwefelammonium fällt braunes Schwefelmetall, welches im Überschuß des Fällungsmittels mit Purpurfarbe auflöslich ist. Gallustinktur färbt die Auflösung dunkelblau, wie Tinte. Vor dem Löthrohr färben sie Borax und Phosphorsalz in der äußern Flamme gelb, in der innern grün. — Die Verbindungen des Oxyds mit Salzbasen sind auch im wasserhaltigen Zustande braun; die mit den Alkalien sind in Wasser löslich, werden aber wie manche schwächere metallsaure Salze von überschüßig zugesetztem Alkali gefällt. Das Vanadinoxyd ist aus 1 At. Metall und 2 At. Sauerstoff zusammengesetzt.

Die dritte Oxydationsstufe ist die Vanadinsäure, die aus dem vanadinsauren Ammoniak durch Glühen an der Luft dargestellt wird. Sie erscheint als ein ziegelrothes oder rostgelbes Pulver, gerade wie Eisenocker, welcher durch Rosten von Eisen unter Wasser entsteht. Bei anfangender Rothglühhitze kommt die Säure in Fluß und krystallisirt beim Erkalten, so

Digitized by Google

daß die langsam erstarrte Masse, die bei dieser Krystallisation so viel Wärme frei werden läßt, daß sie dabei von neuem wieder aufglüht, eigentlich nur aus einer Zusammenfügung von großen durcheinander verwebt liegenden Krystallen besteht. Sie ist stark glänzend, nicht flüchtig, röthet feuchtes Lakmuspapier, bleibt an der Luft unverändert, ist in Wasser sehr schwer auflöslich, daher geschmacklos, in Alkohol ganz unlöslich und wird sehr leicht zu Oxyd reduzirt. Auf der Kohle geglüht gibt sie eine graphitartige Masse (Suboxyd), mit Phosphorsalz und Borax wie die Chromsäure ein grünes Glas. In der Oxydationsflamme wird diese grüne Farbe gelb. Salzsäure löst sie mit Orange-Farbe auf, entwickelt nach und nach Chlor und diese Auflösung löst Gold und Platin auf. — Mit den Basen bildet die Vanadinsäure eigenthümliche Salze in mehreren Sättigungsgraden. Die neutralen Salze mit Alkali oder alkalischer Erde zur Basis sind farblos, die der schwachen Basen gelb. Sie sind meistens in Wasser auflöslich; in Salpetersäure sind sie sämmtlich leicht auflöslich. Durch Schwefelwasserstoff werden sie graubraun, durch Gerbstoff schön schwarzblau gefällt. Mehrere Basen geben Neutralsalze, die isomerische Modifikationen zu seyn scheinen, denn sie sind weiß oder gelb. Die sauren Salze sind alle nach dem Verhältniß der Säure rothgelb oder rothbraun. Das vanadinsaure Vanadinoxyd ist bald purpurfarben, bald grün, bald oraniengelb (nach dem verschiedenen quantitativen Verhältniß der Säure zum Oxyd, und umgekehrt), und wird theils durch höhere Oxydation des Oxyds an der Luft, theils durch unmittelbare Verbindung von Säure und Oxyd auf trocknem und nassem Wege gebildet. — Mit den Säuren gibt die Vanadinsäure gleich der Molybdänsäure salzartige Verbindungen; sie sind besonders charakteristisch als Doppelsalze mit stärkern Basen. Mit der Kieselerde verbindet sie sich vorzüglich begierig. Eine Verbindung, die aus phosphorsaurer Vanadinsäure und phosphorsaurer Kieselerde mit Krystallwasser besteht, wird unter den Arbeiten zur Reinigung der Vanadinsäure in zitronengelben stark glänzenden Krystallschuppen erhalten. Die Vanadinsäure besteht aus 1 At. Metall und 3 At. Sauerstoff.

Mit den Salzbildern bildet das Vanadin flüssige, der Säure entsprechende, flüchtige, schwach gelbliche Verbindungen. Die dem Oxyd entsprechenden Verbindungen der Art sind bis jetzt nur auf nassem Wege zu erhalten; sie werden wie die Oxydsalze mit Wasser blau und nach dem Eintrocknen braun. Das Chlorvanadin gibt mit Ammoniak eine weiße Salzmasse, die in der Hitze durch Ammoniak zersetzt wird. — Schwefelvanadin (aus 1 At. Metall und 2 At. Schwefel bestehend) bildet sich, wenn man Vanadinoxyd in Schwefelwasserstoffgas erhitzt oder ein Vanadinoxydsalz mit überschüssigem wasserstoffschwefligen Schwefelkalium vermischt und durch Säuren präcipitirt, wo Schwefelvanadin zu Boden fällt. Es hat eine schwarzbraune Farbe und löst sich in Alkalien und Schwefelalkalien mit Purpurfarbe auf. — Fällt man eine Auflösung von Vanadinsäure in Wasser durch Schwefelwasserstoff, so besteht der Niederschlag aus einem Gemenge

Digitized by Google

von Vanadinoxyd mit Schwefel. Löst man dagegen die Säure in wasserstoffschwefligem Alkali auf und zersetzt sie nun durch Säuren, so fällt ein der Vanadinsäure proportionales Schwefelvanadin mit brauner Farbe nieder. Dasselbe verbindet sich mit Schwefelalkalien zu eigenen Schwefelsalzen, deren Auflösung in Wasser eine schön bierrothe Farbe hat.

9) Selenium, Selen. Das Selen, von Berzelius im Jahr 1817 entdeckt, reiht sich seinem Verhalten nach dem Schwefel, Bor ꝛc. an und wird zu den Metalloiden gezählt. Es findet sich nur selten und sparsam in der Natur z. B. im Selenkupfer, Eucairit, den Tellurerzen und einigen Schwefelkiesen Schwedens und sondert sich beim Verbrennen des daraus gewonnenen Schwefels mit Salpeter in den Bleikammern (bei der Schwefelsäurebereitung) als ein röthlicher Niederschlag in Verbindung mit Schwefel und mehreren Metallen ab. Einige deutsche und ungarische Schwefelkiese sind auch selenhaltig und vor Kurzem wurden mehrere Mineralien für Selenerze oder Selenschwefelerze erkannt. Wenn daher selenhaltiger Schwefel zur Bereitung der Schwefelsäure angewendet wird, so kann eine solche Säure einen Selengehalt zeigen, wie dieß schon öfters bemerkt worden ist. Landerer (B. Rep. XXXIX. S. 468) beobachtete in der Wölbung einer Retorte, aus der man während 3 Wochen Liquor anod. m. Hoffm. destillirte, nach dem zufälligen Zerspringen der Retorte einen Überzug aus metallischglänzenden röthlichgelben, spröden, leicht wegzublasenden Blättchen, die sich wie Selen verhielten. — Um Selen darzustellen, wird der rothe Niederschlag in den Bleikammern bis zur gänzlichen Entfärbung in Königswasser gekocht, aus der Auflösung die überschüssige Säure durch Abdampfen entfernt, der Rückstand filtrirt, mit schwefeligsaurem Ammoniak präcipitirt, der erhaltene rothe Niederschlag mit kaltem, später mit heißem Wasser gut ausgesüßt und nach dem Trocknen aus einer kleinen Retorte destillirt, wo sich das reine Selen im Hals der Retorte oder in der Vorlage ansammelt. Man kann auch den selenhaltigen Schlamm mit Chlor und schwefligsaurem Kali behandeln und den erhaltenen Präcipitat sublimiren. Um das Selen aus Selenschwefel darzustellen, löst man, nach Berzelius, denselben in der nöthigen Menge Ätzlauge auf, wo sich das Selen absondert, oder man befolgt bei der Ausscheidung des Selens aus einem wenig selenhaltigen Schwefel folgendes Verfahren: Man mengt, nach Magnus, sehr genau 1 Th. davon mit 8 Th. fein geriebenem Braunstein und erhitzt das Gemenge in einer gläsernen Retorte. Man erhält schweflige Säure, Schwefelmangan und ein Sublimat von Selen. Der dem Selen gewöhnlich noch beigemengte kleine Antheil Schwefel läßt sich leicht durch etwas Kalilauge entfernen. Aus dem selenhaltigen Eisenkies oder Bleiglanz stellt Wehrle (Baumg. Zeitschr. III. S. 317) das Selen auf die Weise dar, daß er diese Erze mit Pottasche schmilzt, die geschmolzene Masse in Wasser auflöst und die Auflösung der Luft aussetzt. Nach einigen Tagen scheidet sich ein mit Schwefelblättchen gemengtes rothes Pulver ab, welches Selen ist und von welchem der noch dabei befindliche wenige Schwefel auf die gewöhnliche Weise

Digitized by Google

getrennt werden kann. — Das Selen ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, spröde, dunkelbleigrau, metallglänzend, an den Kanten blutroth durchscheinend; nach Pleischl krystallisirt es durch Sublimation in den Schwefelkrystallen ähnlichen Gestalten; fein zertheilt erscheint es als scharlachrothes Pulver; aus einer Auflösung gefällt, zeigt es bei durchscheinendem Licht eine blaue Farbe. Sein spec. Gew. ist 4,3, es ist geruch- und geschmacklos, leicht schmelzbar, wird aber, ehe es noch schmilzt, weich und läßt sich in dünne Fäden ziehen. Unter der Glühhitze kommt es ins Sieden, verflüchtigt sich in Gestalt licht orangegelber, geruchloser Dämpfe, welche beim Erkalten oder durch Druck nach Verschiedenheit der Umstände zu rothen Nadeln oder scharlachrothen Blumen oder metallglänzenden Tropfen verdichtet werden. Es ist ein schlechter Wärmeleiter, isolirt die Elektrizität, wird aber, auffallend genug, durch Reiben nicht elektrisch. Das Selen, welches sich in 3 Verhältnissen mit dem Sauerstoff verbindet, zeigt geringere Affinität gegen den Sauerstoff, als der Schwefel; beim gelinden Erhitzen an der Luft verdampft es unverändert und nur durch Berührung mit einer Flamme verbrennt es an der Luft mit röthlichblauer Flamme, wobei es einen durchdringenden, rettigartigen Geruch verbreitet, welcher einem farblosen, unsichtbaren Gas eigenthümlich ist, welches Selenoxyd ist und aus gleichen At. Selen und Sauerstoff besteht. Nebst diesem Oxyd bildet sich beim Verbrennen des Selens in Sauerstoffgas und bei der Behandlung desselben mit Salpetersäure oder Königswasser die selenige Säure, welche aus 1 At. Selen und 2 At. Sauerstoff besteht. Diese Säure bildet eine dichte Masse oder krystallisirt in langen 4seitigen Nadeln, verflüchtigt sich in der Hitze, einen grünlichgelben dem Chlor ähnlichen, stechend sauren Dampf bildend, der sich in verschlossenen Gefäßen zu Nadeln verdichtet. An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an, ohne zu zerfließen, ist in Wasser und Alkohol leicht auflöslich und wird sehr leicht reduzirt, besonders durch Zink, Eisen, durch schweflige Säure, am besten durch schwefligsaures Ammoniak, aber nicht durch Salzsäure. Zum Theil erfolgt auch die Ausscheidung des Selens durch Erhitzen mit Alkohol in größerer Menge bei Mitwirkung von Säure. Sie verbindet sich begierig mit Basen zu selenigsauren Salzen, welche in Wasser meistens unlöslich sind. Die alkalischen haben wie die schwefligsauren, phosphorsauren ꝛc. einen alkalischen Geschmack und Reaktion und sind, wie die Säure selbst, sehr leicht zersetzbar. Aus ihren Auflösungen wird durch schweflige Säure und schwefligsaure Salze das Selen, bei gewöhnlicher Temperatur mit rother, beim Kochen mit grauer Farbe geschieden; mit Salzsäure versetzt, bewirkt Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag, der beim Trocknen roth wird. Sie detoniren auf glühenden Kohlen wie die salpetersauren Salze unter Verbreitung des Selengeruchs; mit Salmiak erhitzt entwickeln sie Selen.

Die Selensäure erzeugt sich beim Zusammenschmelzen von Selen oder einer Verbindung desselben mit Salpeter, wo sich selensaures Kali bildet, aus dessen Auflösung man durch Zusatz von salpetersaurem Bleioxyd selensaures Blei niederschlägt. Durch Zersetzen des Niederschlags mittelst

Digitized by Google

Schwefelwasserstoff, Filtriren und vorsichtiges Abdampfen des Filtrats erhält man die Selensäure in reinem, tropfbarflüssigem und wässerigem Zustande. Sie besitzt die Consistenz des Vitriolöls, ist wasserhell und hat ein spec. Gew. von 2,625. So weit conzentrirt läßt sie sich ohne Zersetzung nicht weiter entwässern; wird sie aber über 280° C. erhitzt, so zerfällt sie in Sauerstoffgas und selenige Säure; eben so wirkt Salzsäure, wenn sie damit gekocht wird; es entsteht in diesem Fall Chlor und selenige Säure, welche Mischung gleich dem Königswasser Gold und Platin auflöst. Auch für sich erhitzt löst sie Kupfer, Antimon und andere Metalle auf, wobei sie zum Theil zur selenigen Säure desoxydirt wird. Von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff erleidet sie keine Zersetzung. Der Geschmack der Selensäure ist sauer und ätzend wie der der Schwefelsäure. Aus der Luft zieht sie Feuchtigkeit an, erhitzt sich bedeutend stark beim Vermischen mit Wasser und wirkt auf blaue Pflanzenfarbe wie die Schwefelsäure. Zu den Basen ist ihre Verwandtschaft sehr stark. Die selensauren Salze sind theils sauer, theils neutral. Die sauren sind größtentheils in Wasser löslich, weniger die neutralen, sie haben überhaupt die größte Ähnlichkeit mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen. Die selensauren Salze detoniren gleich den selenigsauren auf glühenden Kohlen unter Verbreitung des Selengeruchs; mit Salmiak erhitzt, entwickeln sie ebenfalls wie jene Selen. Mit Salzsäure gekocht, entwickeln sie Chlor, lösen Gold auf und entfärben die Indigauflösung, wobei sie in selenigsaure Salze übergehen. Die Selensäure besteht aus 1 At. Selen und 3 At. Sauerstoff.

Wasserstoff und Selen verbinden sich zu einem gasförmigen Körper, der Selenwasserstoffsäure, welche sich bei Zersetzung eines Selenmetalls durch eine wässerige Säure entbindet. Das Selenwasserstoffsäuregas ist farblos, durchsichtig, anfangs nach faulen Eiern riechend, dann aber eine stechend zusammenziehend schmerzhafte Empfindung in den damit in Berührung gekommenen Theilen erregend; es hebt auch den Geruch für mehrere Stunden ganz auf, verursacht einen anhaltenden Schnupfen, Entzündung der Augen, Husten u. s. w. ist daher sehr giftig und scheint die Schädlichkeit des Schwefelwasserstoffs noch zu erhöhen, wenn es demselben in geringer Menge beigemengt ist. Das Wasser absorbirt das Selenwasserstoffgas reichlicher als das Schwefelwasserstoffgas, damit die wässerige Selenwasserstoffsäure darstellend, welche Lakmus röthet, die Haut dauerhaft braun färbt und das Gas in der Wärme nicht so leicht fahren läßt, wie die wässerige Schwefelwasserstoffsäure. Der Luft ausgesetzt, trübt und röthet sie sich von oben nach unten und läßt unter gänzlicher Zersetzung das Selen als ein rothes Pulver fallen. Zu den Metalloxyden verhält sich das selenwasserstoffsaure Gas wie Schwefelwasserstoffgas und bildet mit den Metallsalzen Niederschläge von Selenmetallen, welche im allgemeinen schwarz und braun sind. — Mit dem Kalium verbindet sich das Selen wie mit dem Schwefel. Die Verbindung erfolgt, wenn man Selen mit Kalihydrat zusammenschmilzt, wo sich ein Gemisch aus 2 At. Selenkalium und 1 At.

Digitized by Google

selensaurem Kali erzeugt. Man kann auch Selen mit kohlensaurem Kali erhitzen, wobei die Kohlensäure ausgetrieben wird und Selenkalium entsteht. Schwefel und Selen lassen sich nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen, eben so gehen Phosphor und Selen Verbindungen in unbestimmten Verhältnissen ein. — Mit Metallen kann das Selen unmittelbar zusammengeschmolzen werden, wobei oft eine Feuerentwicklung erfolgt, die jedoch nicht so lebhaft ist, wie bei der Verbindung des Schwefels mit denselben Metallen. Die Selenmetalle werden ferner aus den Auflösungen der Metalle in Säuren, wie schon oben angeführt wurde, durch Fällen mit Selenwasserstoffgas erhalten. Beim Glühen der Selenmetalle an der Luft verbrennt ihr Selen mit röthlichblauer Flamme und Rettiggeruch. In Salpetersäure lösen sie sich schwieriger als die reinen Metalle. Chlor zersetzt sie in der Hitze in Chlorselen und in Chlormetall. — Mit den fetten Ölen und mit Wachs ist das Selen ebenfalls verbindbar.

Digitized by Google

Digitized by Google

Nachträge.

Acetum.

Zusatz zu S. 4. 1. Bd.

Essigbildung. Dieselbe besteht, wie Liebig (Annal. d. Pharm. XX. S. 113) gezeigt hat, in einer Entwasserstoffung des Alkohols durch den Sauerstoff der Luft und darauf folgenden Oxydation des so gebildeten Produkts, Aldehyd, durch neuen Sauerstoff zu Essigsäure. Es werden dazu erfordert auf 1 At. Alkohol 4 At. Sauerstoff, 2, um 4 At. Wasserstoff dem Alkohol zu entziehen, 2, um den gebildeten Aldehyd zu Essigsäure zu oxydiren. 100 Pfd. Alkohol werden also mit 69 Pfd. atmosphärischem Sauerstoff 169 Pfd. eines Essigs liefern, von dem eine Unze 424 Gran kohlensaures Kali sättigt. Dieses Resultat wird aber, da Essigsäureverlust nicht zu vermeiden ist, nie erreicht. Soll die Essigbildung im guten Gange bleiben, so muß die Luft des Lokals, worin sich die Essigbilder befinden, von Zeit zu Zeit vollständig erneuert werden, welches man dadurch bewerkstelligen kann, daß man über jedem Essigbilder von der Decke oder Wand des Lokals Öffnungen anbringt, deren Oberfläche gleich ist der Oberfläche der Löcher im obern Boden des Essigfasses. Gewöhnlich wird aber in den Fabriken der Luftwechsel nur durch die Ritzen und zufälligen Öffnungen herbeigeführt, daher denn auch der Essig sehr oft einige Zeit nach Anfang der Essigbildung aus Mangel an Sauerstoff an Stärke abnimmt. — Bei einem schlechten Gang der Essigbildung verschwindet aber zuweilen der Alkohol, ohne ein Äquivalent Essigsäure zu geben, und ohne daß man das blos aus dem Mangel an Sauerstoff erklären könnte; denn wäre letzterer Schuld, so müßte man denselben durch längere Dauer des Processes ausgleichen können. Bei schlechtem Gang erhält man aber auch durch Verlängerung des Processes keinen Essig. Dieß rührt von der Flüchtigkeit des Aldehyds her. Bleibt nemlich die Essigbildung auf der Stufe des Aldehyds stehen, und kann dieser letztere aus Mangel an hinreichendem Sauerstoff nicht schnell genug oxydirt werden, so geht er zum großen Theil mit der Luft fort; dieser Theil ist natürlich vollkommen verloren. Beim guten Gang der Essigbildung bemächtigt sich der Aldehyd in dem Moment seiner Bildung des Sauerstoffs, und läßt sich deshalb auch nicht in den Produkten nachweisen. In Fällen unvollständiger Essigbildung trifft man dagegen Aldehyd in dem nicht fertigen Essig an. Aus einem solchen Essig erhielt Liebig durch Destillation eine Flüssigkeit, welche sich durch Ätzkali dunkelbraun färbte und darauf durch Säurezusatz Aldehydharz fallen ließ, welche, mit Silbersolution und etwas Ammoniak erwärmt, deutliche Silberreduction zeigte. Er empfiehlt den Fabrikanten, den Zustand ihrer Essigbildung folgendermassen zu prüfen: Man destillirt 4 Pfd. des Essigs in einer Retorte mit gut abgekühlter Vorlage, läßt 4 Loth übergehen und erhitzt eine

Digitized by Google

kleine Menge des Destillats in einer Glasröhre mit etwas Ätzlauge. Färbt sich die Flüssigkeit, so ist Aldehyd vorhanden, und je nachdem die Färbung weingelb, gelb, gelbbraun, braun oder dunkelbraun ist, beurtheilt man die Menge des Aldehyds und die Größe des Essigsäureverlusts.

Verfälschung des Essigs mit Mineralsäuren. S. 5.

Mehrere französische Chemiker machen ebenfalls (s. Journ. de chim. med. 1838. Fevr. S. 53) darauf aufmerksam, daß in allen Weinen und Essigen schwefelsaures Kali in verschiedener Menge enthalten sey. Man muß daher jedesmal die zu untersuchende Flüssigkeit abrauchen, den Rückstand mit starkem Alkohol ausziehen und dann sowohl die alkoholische Lösung, als die wässerige der in Alkohol nicht gelösten Salze auf Schwefelsäure prüfen. Freie Schwefelsäure würde sich in ersterer finden, während schwefelsaures Kali in der letztern fast immer vorhanden ist.

Essig in Pulverform wird nach L. de Grossi erhalten, wenn man pulverisirten Cremor tartari mit starkem Weinessig befeuchtet, im Ofen trocknet, wieder pulverisirt, nochmals mit Essig befeuchtet, trocknet und so noch 4—5mal verfährt. Das Pulver wird gut in Gläsern aufbewahrt, und beim Gebrauche ½ Unze davon mit 3 Unzen Wasser oder weißem Wein vermischt; man läßt 5 Minuten stehen und gießt den Essig von dem abgesetzten Cremor tartari ab.

Aceta medicata (S. 6.)

Nach Herberger und Hoffmann (Jahrbuch der prakt. Pharm. S. 97) soll man sich zur Darstellung dieser Präparate einer mit 12 Theilen Wasser verdünnten Essigsäure von 1,05 spec. Gew. und der kalten Infusion bedienen. Von den 72 Arten medizinischer Essige, die man in den verschiedenen Dispensatorien verzeichnet findet, sind heut zu Tag in Bayern nur noch 2, in Preußen aber sechs gesetzlich vorgeschrieben. — Zunächst lassen sich die medizinischen Essige in zwei Arten unterscheiden:

a.) solche, in welchen narkotische und drastische Principien aufgelöst sind, und

b.) solche, welche aromatisch-bittere Stoffe, ätherische Öle und Farbstoff enthalten.

Die wichtigeren von den zur ersten Reihe gehörenden sind: Acetum Colchici, Scillae und Veratri albi. Zur Reihe b gehören: Acetum aromaticum, Rosarum und Rubi Idaei.

Der Acetum Colchici soll nach der Pr. Pharm. aus den getrockneten Wurzeln bereitet werden, die aber viel weniger von dem scharfen Princip und dem Alkaloid enthalten, als die frischen; in beiden sind aber viele schleimige und andere unwesentliche Bestandtheile befindlich, die in den Essig übergehen und viel zu seinem rascheren Verderbnisse beitragen. Bei Vergleichung

Digitized by Google

des aus getrockneten Wurzeln (im Verhältniß von 1 Th. Wurzel zu 9 Th. Essig) bereiteten Essigs mit dem aus frischen Wurzeln (1 Theil Wurzel zu 30,5 Essig; denn von 100 Th. frischer Wurzeln bleiben nach dem Trocknen 29½ Th. übrig) dargestellten, fallen fast alle Charaktere zum Nachtheil des erstern aus. Bei beiden ist der Geschmack eigenthümlich scharf sauer und zugleich stark bitter, der Geruch scharf sauer, — allein dies alles in erhöhtem Grade bei dem aus frischen Wurzeln bereiteten, der auch durch Ammoniak und Galläpfeltinktur stärker gefällt wird, was größeren Alkaloid-Gehalt verräth. Dagegen ist dem aus trocknen Wurzeln dargestellten Essig eine minder schleimige Beschaffenheit eigen. — Da die Samen der Zeitlose das meiste Alkaloid (1. B. S. 684) enthalten, so eignen sich diese am zweckmäßigsten zur Bereitung des Acet. Colch. Ein damit dargestellter Essig ist weniger schleimig und scharf, als beide vorhergehende Essige, wird aber durch Ammoniak verhältnißmäßig reichlicher gefällt.

Der Acet. Colchic. läßt nach einiger Zeit einen schleimigen, bitter scharf schmeckenden, zugleich salzigen Bodensatz fallen, der Wurzelessig schneller, als der Samenessig. Ein Zusatz von wenig Alkohol hindert auf längere Zeit diese Ausscheidung.

Acetum Scillae ist, aus der frischen Wurzel bereitet, von scharf saurem Geruch, schleimig saurem, dann äußerst scharfem, bitterm, eckelhaftem Geschmack und, gleich dem aus der trocknen Wurzel bereiteten, von braunrother Farbe. Letzterer ist zwar gleichfalls von bitterem, aber nur wenig scharfem Geschmack.

Beide Essige lagern mit der Zeit, gleich dem Zeitlosenessig, einen aus Gerbstoffabsatz, Kalkcitrat und scharfem Princip bestehenden Bodensatz ab; die frühere Zersetzung des schleimreichern, aus den frischen Wurzeln bereiteten Essigs wird durch geringen Alkoholzusatz vermieden.

Acetum Veratri albi, aus 1 Theil trockner, weißer Nieswurzel mit 9 Theilen Weinessig bereitet, besitzt eine hellbräunliche Farbe, scharfen Geruch und sehr scharfen, im Schlunde kratzenden, kaum bittern Geschmack. Er wird durch Ammoniak und Galläpfeltinktur seines Veratrin-Gehalts wegen reichlich und stärker, als Zeitlosenessig, gefällt.

Die Ursache der Selbstentmischung dieser Essige ist zuvörderst die nämliche, welche auch die Selbstzersetzung des gewöhnlichen Essigs so leicht herbeiführt. Es ist nach Kützing ein organisch-chemischer Proceß, der durch die Gegenwart schleimiger und ähnlicher Stoffe erweckt wird, und zur Erzeugung niederer Pflanzen-Organismen führt. Die Erfahrung lehrt, daß, je schleimiger ein Essig, desto rascher sein Verderbniß. Auch andere sogenannte organisch-chemische Stoffe, welche zugegen seyn können, z. B. Zitronensäure, Weinsäure u. s. f. geben im freien sowohl, als im gebundenen Zustande, zu solchem Lebens-Processe Veranlassung. Die Bedingung zu diesem, übrigens noch nicht genügend erforschten, Lebensproceß, scheinen zunächst Luft, erhöhte Wärme, und wahrscheinlich auch Licht zu seyn. Es ist daher zur Erhaltung der medizinischen Essige alles aufzubieten, jene bedingende Momente

Digitized by Google

fern zu halten, und dann auch nichts Unwesentliches, was die Elemente der Schleim-Bildung in sich trägt, hinzuzufügen. Deshalb ist es zweckmäßig, statt des rohen Essigs eine verdünnte Säure zur Bereitung der medizinischen Essige anzuwenden, dieselben stets an dunklen, kühlen Orten und in wohlverschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Man verschließe die letztern mit Kork und darüber gebundener nasser Rindsblase, welches dem Verschluß mit eingeriebenen Stöpseln vorzuziehen ist. Essige, welche in locker verschlossenen, oder auch mit guten Glasstöpseln versehenen Gläsern nach 4—6 Wochen schon beträchtliche Sedimente deponirt hatten, waren, mit Blase verschlossen, noch völlig unverändert erhalten und lagerten binnen ½ Jahr nur Weniges ab. Diejenigen Gläser, deren Inhalt zur allmähligen Verwendung bestimmt ist, kann man blos mit trockner Rindsblase fest verbinden, was die Bequemlichkeit der leichtern Eröffnung und der mehrmaligen Verwendung derselben Textur gewährt.

Acidum aceticum (1. B. S. 14.)

Wenn man nach Dumas krystallisirte Essigs. im Sonnenlichte mit trocknem Chlorgas stehen läßt, so entsteht eine krystallisirbare, flüchtige, chlorhaltige Säure und mehrere Nebenprodukte. Die Säure kann durch Auflösen in Wasser, Abdampfen im Vacuo und Destillation über wasserfreier Phosphorsäure gereinigt werden. Sie besteht aus 4 At. Kohlenstoff, 2 At. Wasserst., 6 At. Chlor und 1 At. Sauerstoff.

Ammoniacum aceticum (1. B. S. 17.)

Chorcalcium und essigsaures Ammoniak zersetzen sich gegenseitig in essigsaure Kalkerde und Salmiak. Gießt man eine concentrirte essigsaure Ammoniakflüssigkeit tropfenweise zu einer ebenfalls concentrirten Auflösung des Chlorcalciums, so entsteht nach jedem Zutröpfeln ein Gewebe von nadelförmigen Krystallen. Wendet man eine neutrale essigsaure Ammoniakflüssigkeit von dünner Syrupsconsistenz an (man erhält dieselbe, wenn man die essigs. Ammoniakflüssigkeit in eine flache Schale gießt, und diese unter einer großen Glasglocke durch Sonnenwärme, die Luft zuweilen erneuernd, verdunsten läßt), so gesteht beim Zugießen zur conc. Chlorcalcium-Auflösung, wobei sich Wärme entwickelt, das Ganze zu einer festen Salzmasse. Löst man Chlorcalcium in verdünnter essigsaurer Ammoniakflüssigkeit auf, in gegenseitig entsprechenden Verhältnissen der Salze, so hat man eine Auflösung von essigsaurer Kalkerde und Salmiak. Diese riecht aber nach essigsaurem Ammoniak. Beim freiwilligen Verdampfen an der Luft krystallisirt essigsaure Kalkerde in Nadeln heraus. — Wird die genannte Auflösung in einer Destillirgeräthschaft erhitzt, so destillirt zuerst Ätzammoniakflüssigkeit mit ein wenig essigsaurem Ammoniak über, dann saures, essigsaures Ammoniak. In der rückständigen Flüssigkeit zeigt sich eine Salzkruste und das Salz efflorescirt über die Flüssigkeit

Digitized by Google

an der Retortenwand herauf. Bald schlägt sich Salz auf den Boden der Retorte nieder, und wenn diese dann erkaltet, so krystallisirt essigsaure Kalkerde aus der Flüssigkeit in Nadeln heraus. Bei Wiederholung des beschriebenen Verfahrens, indem man die Salzmasse in der Retorte wieder in Wasser auflöst und destillirt, werden dieselben Resultate erhalten. Als aber diese Procedur 4mal wiederholt worden war, und nun die Salzmasse wieder aufgelöst und zur Trockne verdunstet wurde, erhielt man ein an den Fingern abfärbendes Salz, was in freier Luft mehrere Tage trocken blieb, essigsaures Ammoniak schwach ausdunstete, und erst nach dieser Zeit ein klein wenig feucht zu werden anfing, und dabei stärker essigsaures Ammoniak ausdunstete. Ein diesem gleich kommendes Salz wird erhalten, wenn man die Auflösung von Chlorcalcium in essigsaurem Ammoniak zur Trockne bringt. Es besteht aus essigsaurem Kalk und Salmiak, und, wie es scheint, mehr oder weniger Chlorcalcium. — Unterwirft man die trockne Salzmasse einer trocknen Destillation, so wird dieselbe erst gelb, dann grau und zuletzt schwarz; es verflüchtigt sich essigs. Ammoniak nebst Salmiak und später geht ein brenzliches Öl über. In der Vorlage befindet sich essigsaure Ammoniakflüssigkeit mit Ätzammoniak. Der schwarze Rückstand in der Retorte besteht aus Chlorcalcium, kohlensaurem Kalk und Kohle.

Ähnlich wie die Mischung aus Chlorcalcium und essigsaurem Ammoniak, verhält sich auch ein Gemenge aus Chlorcalcium und Salmiak. Eine nur wenig feuchte Mischung von Salmiak und essigsaurem Kalk dunstet essigsaures Ammoniak aus, in Wasser gelöst und destillirt gibt sie Ammoniakflüssigkeit aus.

Eine Mischung aus Liq. ammon. acet. und Chlorwasser zu gleichen Theilen, zersetzt sich in Salmiak und freie Essigsäure; leitet man aber Chlorgas in Liq. ammon. acet., so scheiden sich auch ölige Tropfen von Chlorstickstoff daraus ab.

Kali aceticum (1 B. S. 20.)

Zur Bereitung des essigsauren Kalis sollte stets nur das aus dem Weinstein dargestellte kohlensaure Kali (Sal tartari) angewendet werden, denn das mit gereinigter Pottasche bereitete essigsaure Kali enthält stets ziemlich viel Kieselerde, während das mit Sal tartari dargestellte nur äußerst wenig Kieselerde beim Auflösen in Wasser hinterläßt. Durch Wiederauflösen des mit gereinigter Pottasche bereiteten essigsauren Kalis in Wasser würde sich indessen die Kieselerde größtentheils entfernen lassen.

Der Schnelless ig gibt, mit kohlensaurem Kali gesättigt, ein sehr wenig braun gefärbtes Salz, welches recht wohl zum Arzneigebrauch angewendet werden kann.

Nach **Wackenroder** (Archiv der Pharmac. 15. B. S. 182. 1838) ist das Verfahren, aus schwefelsaurem Kali und Bleizucker das essigsaure Kali

Digitized by Google

zu bereiten, ganz unzulässig. Werden nemlich gleiche Atome beider Salze in gehörig verdünnter Auflösung mit einander gekocht, wie Trommsdorf vorgeschrieben hat, so findet sich dennoch in der Flüssigkeit sowohl ein schwefelsaures Salz, als auch ein Bleioxydsalz. Jenes läßt sich eben so wenig durch einen neuen Zusatz von essigsaurem Blei ganz fortschaffen, als dieses durch schwefelsaures Kali. Fügt man kohlensaures Kali bis zur alkalischen Reaktion der Flüssigkeit hinzu, so wird zwar der größte Theil des Bleioxyds gefällt; allein es wird doch noch die Flüssigkeit von Schwefelwasserstoff braun gefärbt und läßt allmählich Schwefelblei fallen. Wenn man nun nach Absonderung des Schwefelbleies die Auflösung schwach ansäuert mit Essigsäure und zur Trockne verdampft, so erhält man zwar ein von Blei vollkommen reines und ganz weißes Salz, dasselbe ist aber außer mit vielem schwefelsauren Kali auch mit unterschwefligsaurem Kali stark verunreinigt. Macht man dagegen die Flüssigkeit zuvor nicht alkalisch, sondern behandelt man sie sogleich mit Schwefelwasserstoff, so wird auf diese Weise das Blei keineswegs vollständig entfernt, weil das in einer Salzlösung befindliche schwefelsaure Bleioxyd nicht leicht gänzlich, und wenn Säuren stark vorwalten, überhaupt gar nicht von Schwefelwasserstoff in Schwefelblei verwandelt wird.

Ein recht gutes Verfahren das essigsaure Kali darzustellen ist das im 1. B. S. 22 beschriebene, das kohlensaure Kali zur Zersetzung des Bleizuckers anzuwenden. Ist die Auflösung des Bleizuckers mäßig verdünnt, so schlägt das kohlensaure Kali das Bleioxyd in der Kälte so vollständig nieder, daß nur höchst geringe Spuren von Blei in der Flüssigkeit zurückbleiben, die durch Schwefelwasserstoffgas vollständig zu entfernen sind. Dagegen erzeugt sich aber jedesmal, wenn Schwefelwasserstoff auf essigsaures Kali auch nur kurze Zeit einwirkt, unterschweflige Säure, indem nemlich zuerst ein Theil des essigsauren Kalis in Schwefelkalium und dieses durch den Sauerstoff der Luft in unterschwefligsaures Kali übergeht. Ein starker Überschuß von Essigsäure, so wie auch gleichzeitige Erwärmung der Flüssigkeit, verhindern wohl etwas, aber niemals ganz die Entstehung der unterschwefligen Säure. Ihre Menge vermehrt sich dagegen sehr mit der Dauer der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs, wenn die mit überschüssigem kohlensaurem Kali versetzte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt wird; denn es ist bekannt, daß kohlensaure Alkalien und alkalische Erden durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt werden. Man kann daher das Vorhandenseyn der unterschwefligen Säure in dem aus essigsaurem Blei bereiteten essigsauren Kali nicht mehr als einen Fehler bei der Darstellung des Salzes betrachten. — Gereinigte Pottasche ist auch hier nicht anzuwenden, weil dadurch das essigsaure Kali mit Chlorkalium und Kieselerde stark verunreinigt, auch die Schwefelsäure durch das Bleioxyd nicht entfernt wird.

Wackenroder gibt nun folgendes abgeänderte Verfahren zur Darstellung des essigsauren Kalis: Es werden 237,5 Grm. (oder 1 At.) krystallisirtes essigsaures Bleioxyd in 820 Grm. destillirtem oder auch Regenwasser mit Hülfe von Wärme aufgelöst. Ebenso werden 86,6 Grm. (oder

1 At.) trocknes kohlensaures Kali aus Weinstein in 704 Grm. Wasser aufgelöst. Kommt es auf eine geringe Beimengung von Kieselerde und Kalkerde nicht an, so werden 236,4 Grm. (oder 1 At.) krystallisirter gereinigter Weinstein in einem Tiegel verkocht, wo dann das mit heißem Wasser ausgezogene kohlensaure Kali unmittelbar verwendet wird. Beide Auflösungen werden nun mit einander vermischt, auch wenn sie noch etwas warm seyn sollten, worauf noch so viel kohlensaures Kali hinzufügt wird, daß die Flüssigkeit das Curcumäpapier sogleich schwach bräunt. Erst nach Verlauf mehrerer Stunden wird die klare Flüssigkeit durch weißes Druckpapier filtrirt, und das kohlensaure Bleyoxyd mit etwa ⅛ so viel Wasser ausgewaschen, als die ganze Flüssigkeit beträgt. Nun wird höchstens 10 Minuten lang ein mäßiger Strom von Schwefelwasserstoffgas (leicht zu entwickeln aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure) hindurchgeleitet. Hierbei entsteht nur eine sehr schwache bräunliche Färbung der Flüssigkeit (welche bei Anwendung der gereinigten Pottasche etwas stärker, bei Benutzung der Lauge von Weinsteinkohle aber äußerst gering zu seyn pflegt). Die Flüssigkeit wird sogleich erhitzt, bis schwarze Flocken sich ausscheiden, dann mit einigen Tropfen concentrirter Essigsäure angesäuert und nach einiger Digestion filtrirt, und nun in einer Porcellanschale bei mäßiger Wärme bis zur Trockenheit des Salzes verdampft. Wenn beim Festwerden des Salzes die Schale von Zeit zu Zeit vom Feuer genommen wird, so bekommt das Salz ein krystallinisches Ansehen und setzt sich nicht fest an die Schale an.

Das so bereitete essigsaure Kali hat eine ganz weiße Farbe, reagirt in mäßig verdünnter Auflösung vollkommen neutral, und löst sich in Wasser auf mit reiner schwacher Trübung von Kieselerde. In der filtrirten Auflösung bringt ein starker Zusatz von Schwefelsäure nicht die allermindeste Trübung hervor, eben so wenig Schwefelwasserstoffgas eine Färbung, wenn die Auflösung auch concentrirt und alkalisch gemacht worden ist. Geringe Spuren von Chlor, Schwefelsäure und Kalk sind gewöhnlich darin zu entdecken, und die unterschweflige Säure beträgt nach den Niederschlägen durch Quecksilberchlorid, salpetersaures Quecksilberoxyd und Silberoxyd nur äußerst wenig.

Natrum aceticum (1. B. S. 25.)

Von der Darstellung dieses Salzes gilt im Allgemeinen eben das, was bei dem Kaliessigsalz angeführt worden ist. Nur das von Glaubersalz freie kohlensaure Natrum gibt ein von Schwefelsäure freies essigsaures Natrum. Selbst durch Krystallisation des essigsauren Natrums kann das Glaubersalz nur wenig oder gar nicht, das unterschwefligsaure Natrum dagegen beinahe bis auf die allerletzte Spur getrennt werden.

Zur Bereitung des essigsauren Natrums gibt Wackenroder folgende Vorschrift: Man löse 237,5 Grm. (oder 1 At.) Bleizucker in 720 Grm. reinem Wasser auf, vermische die filtrirte Auflösung mit 179 Grm. (oder 1 At.) krystallisirten kohlensaurem Natrum, aufgelöst in 720 Grm.

Digitized by Google

Wasser, füge noch etwas kohlensaures Natrum bis zum schwachen Überschusse hinzu, und lasse das Ganze mehrere Stunden lang stehen. Das weitere Verfahren ist ganz so, wie beim essigsauren Kali. Soll das Salz krystallisirt werden, so darf die Flüssigkeit nicht bis zur schwerflüssigen Consistenz abgedampft werden; denn in diesem Fall gerinnt sie ganz zu einer schön krystallinisch-strahligen Masse. Bei solcher Lufttemperatur tritt dieses Erstarren zuweilen erst beim Anrühren der Flüssigkeit ein, begleitet von einer nicht unbeträchtlichen Temperaturerhöhung.

Zu S. 29. Cuprum aceticum.

Das neutrale essigsaure Kupferoxyd vermag nach **Wöhler** (Poggend. Ann. XXXVII. S. 166) auch mit 5 At. Wasser zu existiren und bildet dann schöne, blaue, durchsichtige Krystalle, die von der Form des Grünspans ganz abweichen. Man erhält dieses Salz, wenn man Grünspan in der Wärme (aber nicht Siedhitze) in durch Essigsäure angesäuertem Wasser auflöst und die Lösung zum Krystallisiren hinstellt. Erwärmt man einen Krystall auf 30—35, so wird er, ohne seine äußere Form zu verändern, plötzlich undurchsichtig und grün, wie Grünspan, und läßt sich durch gelinden Druck zu einer aus kleinen Krystallen von gewöhnlichem Grünspan bestehenden Masse zerdrücken. Je langsamer die Erwärmung geschieht, desto deutlicher bilden sich die Grünspankrystalle aus, am auffallendsten ist die Veränderung, wenn man den blauen Krystall in Wasser wirft. Bei dieser Veränderung scheidet der Krystall ⅔ seines Krystallwassers aus, welches man dem neuen, pseudomorphen Krystall nicht ansieht, da das Wasser zwischen den neuen Kryställchen eingeschlossen bleibt, wie man beim Zerdrücken bald bemerkt. **Schlippe** erhielt dasselbe Salz, als er eine Lösung des essigsauren Kupferoxyds bei mittlerer Temperatur auskrystallisiren ließ, und als sich keine Grünspankrystalle mehr bildeten, die Mutterlauge erkältete; das Salz schoß jetzt in sapphirblauen, doppelt vierseitigen Pyramiden an, welche in der Wärme Wasser abgeben und grün werden, aber das verlorne Wasser und die blaue Farbe bald wieder aufnehmen, wenn man sie stark durchnäßt der Kälte aussetzt. Man kann auf letztere Art das gewöhnliche essigsaure Kupferoxyd bald in das blaue verwandeln.

Plumbum aceticum (1. B. S. 34.)

Nach der Ph. bavar. sollen 1 Theil Bleiglätte, 3 Theil Bleizucker und 9 Theil Wasser so lange gekocht werden, bis das spec. Gewicht der Flüssigkeit = 1,560 ist. Um die Umständlichkeit dieses Verfahrens zu umgehen, hat **Wittstein** ausgemittelt, daß man bei Anwendung von 5¼ Th. Wasser statt 9 Th. das Gemenge nur 2 bis 3 Tage in verschlossenen Kolben unter bisweiligem Umschütteln zu digeriren und dann zu filtriren braucht, um unmittelbar eine Flüssigkeit vom verlangten spezifischen Gewicht zu haben.

Digitized by Google

Kupferfreien Bleieſſig erhält man bekanntlich auch mit kupferhaltiger Glätte, wenn man zu dem macerirenden Gemenge von Bleiglätte und Bleizucker metalliſches Blei gibt; es iſt aber dabei erforderlich, daß das Blei eine ganz reine metalliſche Oberfläche beſitzt. Ein bereits kupferhaltiger Eſſig läßt ſich reinigen, wenn man ihn mit Blei unter Zuſatz von Bleizucker, Glätte und Waſſer in dem zur Darſtellung des Bleieſſigs vorgeſchriebenen Verhältniß macerirt.

Nach Pagen (Ann. de Ch. et Ph. 1837. Sept. S. 37) kryſtalliſirt das neutrale eſſigſaure Blei ganz auf dieſelbe Art aus reinem Waſſer, aus verdünntem Alkohol und verdünntem Holzgeiſt; 100 Th. Waſſer von + 12 löſen 59 Th. davon; die Kryſtalle verlieren im trocknen Vacuo 3 At. Kryſtallwaſſer. Das nun waſſerfreie Salz iſt in heißem abſolutem Alkohol löslich und kryſtalliſirt beim Erkalten. Abſoluter Alkohol entzieht dem kryſtall. neutralen eſſigſ. Blei ebenfalls das Kryſtallwaſſer und läßt es dann in ſechsſeitigen Tafeln auskryſtalliſiren. Beim Auflöſen in Waſſer nimmt das waſſerfreie Salz ſein Kryſtalliſationswaſſer wieder auf. Behandelt man neutrales eſſigſaures Blei in der Kälte mit Ammoniak in geringem Überſchuß, ſo bildet ſich ein ½ eſſigſaures Blei und eſſigſaures Ammoniak; die Anweſenheit des letztern erhöht die Stabilität des erſtern, und die erhaltene ſogenannte ammoniakaliſche Bleilöſung iſt dann ſehr geeignet zu Herſtellung mancher Verbindungen des Bleioxyds mit organiſchen Subſtanzen. Überſchuß von freiem Ammoniak in gewiſſem Grade bewirkt Ausſcheidung von Bleioxydhydrat in Kryſtallen. Das 3fach baſiſche eſſigſaure Blei kryſtalliſirt in Nadeln; 18 Th. davon löſen ſich in 100 Th. Waſſer von 100° und kryſtalliſiren beim Erkalten meiſt wieder aus; auch in etwas verdünntem Alkohol und Holzgeiſt iſt es löslich, aber unlöslich in abſolutem Alkohol. Die kryſtalliſirte Verbindung enthält 1 At. Waſſer. Durch Verbindung von 1 At. des baſiſchen Salzes mit 3 At. des neutralen Salzes entſteht ein intermediäres Salz, welches ebenfalls 1 At. Kryſtallwaſſer enthält, in abſolutem Alkohol ohne Waſſerverluſt löslich und durch Zuſatz von Baſis oder von Säure leicht in die baſiſche oder in die neutrale Verbindung umzuwandeln iſt. Man erhält dieſes intermediäre Salz am leichteſten, wenn man die Löſung von 1 At. ½ eſſigſ. Blei raſch eindampft und dabei allmählich 3 At. neutrales eſſigſ. Blei zuſetzt. Bei jedem Zuſatz ſieht man die ſchon ausgeſchiedenen Nadeln des ½ eſſigſ. Bleis wieder verſchwinden, bis ſie in Folge des Abdampfens von neuem erſcheinen. Sind endlich ⅔ der ganzen Flüſſigkeit abgeraucht, ſo läßt man ſie einem verſchloſſenen Gefäße 3—4 Tage ruhig ſtehen. Dann ſondert man die Mutterlauge ab, läßt abtropfen, preßt die Kryſtalle zwiſchen Fließpapier und trocknet ſie gepulvert bei 100 im Vacuo. Von Kohlenſäure wird dieſes Salz in neutrales eſſigſaures Blei umgewandelt.

Digitized by Google

Acidum benzoicum (1. B. S. 38.)

Frikhinger (B. R. 7. S. 399) empfiehlt zur Darstellung der Benzoesäure die Methode Scheeles mittelst Kalkerde. 48 Unzen feingepulvertes gutes Benzoeharz werden nebst 12 Unzen gebrannter Kalkerde (in Hydratform) mit lauwarmem Wasser zum Brei angerührt und bei 25—30° R. unter bisweiligem Umrühren und Ersetzen des verdampften Wassers 4 Tage lang digerirt. Hierauf wird das Ganze mit 40 Pfund Wasser verdünnt und unter Umrühren und öfterem Nachgießen von Wasser 2 Stunden lang gekocht, so daß 30 Pfund zurückbleiben. Es scheiden sich keine Harzkuchen aus und das Gemenge bleibt pulvrig. Das Filtriren des Dekokts geht bei weitem leichter von statten, als es bei den Bereitungsarten mit Alkalien der Fall ist. Der breiförmige Rückstand auf dem Filter, der noch viel benzoesauren Kalk enthält, ist noch 3 bis 4 mal (jedesmal mit 20 Pfund Wasser bis auf 15 Pf.) auszukochen, worauf man die vereinigten Abkochungen auf 14 Pfund abdampft und noch heiß mit Salzsäure im Überschuß (14 Unzen von 1,156) zersetzt. Die sich in kleinen Krystallen ausscheidende Benzoesäure ist fast harzfrei und rein; sie ist auf einem Filter zu sammeln, mit wenig kaltem Wasser auszuwaschen und in kochendem Wasser aufzulösen; die nach dem Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden nochmals mit kaltem Wasser abgespühlt und getrocknet. Die abgegossene Flüssigkeit gibt durch Abdampfen noch reine Säure; dagegen hält die bei der Zerlegung des benzoesauren Kalks durch Salzsäure entstandene Chlorcalciumlösung fast keine Säure, wohl aber etwas Harz aufgelöst. Man erhält auf diese Weise 7 Unzen der schönsten Benzoesäure, statt daß aus gleicher Menge Benzoe bei Befolgung der von der Pr. Pharm. gegebenen Vorschrift nur 4 Unzen Säure erhalten werden. Doch ist der Rückstand von der Bereitung der Benzoesäure mit Natrum tauglicher zu Räucherpulver u. s. w., als der Rückstand von der Bereitung mit Kalk, da dieser mit Kalk und dessen Beimengungen verbunden ist. Righini (Pharm. C. B. 1837. S. 476) hat seine frühere Vorschrift zur Darstellung der Benzoesäure (s. 1. B. S. 43) geändert und gibt jetzt dafür folgende: Man nehme 1 Pfund gepulverte Benzoe, übergieße sie in einer Flasche mit 4 Pfund Alkohol von 36°, verschließe luftdicht, schüttle 2 bis 3 Stunden stark um und lasse das Ganze 2 Tage lang bei + 30 stehen. Dann filtrire man und fälle die Tinktur durch Wasser, lasse absetzen, trenne das Harz, pulverisire es, menge es mit seinem doppelten Gewicht gereinigter Thierkohle, bringe das Ganze in einer Porcellanschale ins Sandbad und lasse es mit 4 Theilen Schwefelsäure (5fach verdünnt) eine Stunde lang kochen, filtrire, behandle den Rückstand nochmals auf gleiche Weise, vereinige dann sämmtliche Flüssigkeiten, ziehe den Alkohol ab, und fälle dann mit Ammoniak. Den Niederschlag filtrirt man ab, läßt ihn abtropfen und behandelt ihn mit seinem 3fachen Gewicht verdünnter Schwefelsäure, löst durch Kochen auf und läßt dann erkalten. Die Benzoesäure setzt sich in Krystallen ab. Man preßt letztere zwischen Fließpapier aus, trocknet sie im Schatten, löst sie in Alkohol von 40° und läßt sie aus der Auflösung langsam wieder anschießen.

Digitized by Google

Die Benzoesäure geht mit der Schwefelsäure eine Verbindung ein; die neue Säure hat den Namen Benzoeschwefelsäure erhalten und ist Weinschwefelsäure, in welcher der Äther durch Benzoesäure ersetzt ist. Sie wird erhalten, wenn man wasserfreie Schwefelsäure mit überschüssiger Benzoesäure zusammenreibt, die entstandene zähe Masse mit Wasser verdünnt, die freie Schwefelsäure durch Zusatz von kohlensaurem Baryt ausfällt, zu der jetzt benzoeschwefelsauren Baryt aufgelöst enthaltenden Flüssigkeit Salzsäure setzt und eindampft, wo beim Erkalten schöne Krystalle von saurem benzoeschwefelsaurem Baryt anschießen, diese Krystalle dann in Wasser auflöst, die Baryterde durch Schwefelsäure ausfällt, und die Auflösung, welche jetzt reine Benzoeschwefelsäure enthält, so lange abdampft, bis der Siedpunkt auf 150 gestiegen ist, wo beim Erkalten die Säure zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Benzoeschwefelsäure zieht an der Luft Feuchtigkeit an, läßt sich ohne Zersetzung bis über 150° erhitzen und wird durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure nicht zersetzt.

Die benzoesauren Salze, welche sich durch Sättigung der Basen mit Benzoesäure darstellen lassen, besitzen den süßlich stechenden Geschmack der Säure, sind meistens in Wasser, auch in Alkohol auflöslich; die in diesen Auflösungsmitteln unlöslichen Salze lösen sich in Auflösungen von essigsaurem Kali oder in salpetersaurem Natrum, aber nicht in salpetersaurem Kali. Alle sind durch stärkere Säuren zersetzbar, wobei sich bisweilen die Benzoesäure gleichsam als ein Rahm ausscheidet. Die benzoesauren Alkalien bringen mit vollkommen neutralen, oder etwas basischen Eisenoxydsalzen, wie schon S. 38 1. B. angeführt worden, einen röthlich weißen Niederschlag — basisches benzoesaures Eisenoxyd — hervor, man bedient sich daher des benzoesauren Natrums oder Ammoniaks gleich dem bernsteinsauren Natrum zur Trennung des Eisens vom Mangan, wenn beide Metalle gemeinschaftlich in Auflösungen vorhanden sind.

Benzin (s. 1. B. S. 45) ist auch in dem empyreumatischen Öl enthalten, welches sich erzeugt, wenn man Benzoesäuredampf über rothglühendes Eisen streichen läßt; es erzeugt sich ferner durch Destillation eines Gemenges von benzoesaurem Kali und arseniger Säure, so wie auch bei Zersetzung von Öl in sehr hoher Temperatur bei der Ölgasbereitung. Es ist eine ölartige Flüssigkeit, die bei 86° ins Kochen geräth, in Eis gestellt aber fest wird und eine krystallinische Masse bildet, welche bei 7° schmilzt, in Äther und Alkohol leicht löslich ist, sich in Wasser zwar nur in geringer Menge auflöst, ihm aber doch einen starken Geruch mittheilt. Es verbindet sich mit wasserfreier Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung ohne Zersetzung zu einer zähen Masse, welche in wenig Wasser löslich ist. Diese Auflösung wird durch eine große Menge Wasser zersetzt; es fällt Sulfobenzid zu Boden, während Benzidschwefelsäure aufgelöst bleibt.

Digitized by Google

Man muß das Benzin ansehen als aus 12 At. Wasserstoff und 12 At. Kohlenstoff zusammengesetzt. Bei Einwirkung von gleichen At. Benzin und Schwefelsäure auf einander bilden sich 1 At. Wasser, 1 At. schweflige Säure und 1 At. Benzid, ein aus 12 At. Kohlenstoff und 10 At. Wasserstoff zusammengesetzter Körper. Beide letztere vereinigen sich zu 1 At. Sulfobenzid, das demnach aus 12 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 1 At. schweflige Säure zusammengesetzt ist. Zugleich entsteht aus 1 At. Benzin und 2 At. Schwefelsäure 1 At. Wasser, 1 At. Unterschwefelsäure und 1 At. Benzid; beide letztern gehen zusammen eine Verbindung ein zu 1 At. Benzidschwefelsäure, die also zusammengesetzt ist aus 12 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff, 5 At. Sauerstoff und 2 At. Schwefel oder, was gleich viel ist, aus 1 At. Benzid und 2 At. Unterschwefelsäure.

Das Sulfobenzid läßt sich durch Auswaschen mit Wasser und nachheriges Auflösen in Äther in schönen Krystallen darstellen, schmilzt bei 100 zu einer durchsichtigen farblosen Flüssigkeit, ist in Wasser wenig, aber in Alkohol und Äther leicht löslich.

Die Benzidschwefelsäure, welche von der Benzoeschwefelsäure verschieden ist und erhalten wird, wenn man die Mischung von Benzin mit wasserfreier Schwefelsäure mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Sulfobenzid abfiltrirt, die freie Schwefelsäure mit kohlens. Baryt entfernt, aus dem gebildeten, aber nicht deutlich krystallisirten Barytsalz mit einer Auflösung von Kupfervitriol, schwefelsaure Baryterde und benzidschwefelsaures Kupferoxyd bildet, welches letztere in schönen Krystallen anschießt, und aus der Auflösung dieses Salzes, durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff, die Benzidschwefelsäure abscheidet, die beim Verdampfen eine krystallinische Kruste bildet. Die Benzidschwefelsäure, welche sich erst in starker Hitze zersetzt, bildet mit Basen leicht auflösliche Salze, von welchen mehrere sehr schön krystallisiren und ebenfalls erst in starker Hitze zersetzt werden.

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzin wird unter bedeutender Temperaturerhöhung Wasser, Benzid und salpetrige Salpetersäure gebildet; beide letztern vereinigen sich miteinander zu einer gelblichen ölartigen, stark süß schmeckenden, und nach Zimmt und Bittermandelöl riechenden Flüssigkeit von 1,209 spec. Gew., welche bei 213 kocht, bei 3° fest wird, eine krystallinische Masse bildet, Nitrobenzid heißt und aus 12 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff, 4 At. Sauerstoff und 2 At. Stickstoff = 1 At. Benzid und 1 At. salpetrige Salpetersäure besteht.

Vermischt man eine Auflösung von Nitrobenzid in Alkohol mit einer Auflösung von Kali in Alkohol, so erhält man unter Wärmeentwicklung ein eigenthümliches Kalisalz und Stickstoffbenzid; die Bildung des letztern beruht auf der Entziehung des Sauerstoffs der Salpetersäure in Nitrobenzid durch die Bestandtheile des Alkohols. Es besteht aus 12 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 2 At. Stickstoff, oder aus 1 At. Benzid und 2 At. Stickstoff. Das Stickstoffbenzid erscheint, wenn man die rothe Flüssig-

Digitized by Google

keit, in welcher es entstanden ist, der Destillation unterwirft, gegen Ende derselben in rothen großen Krystallen, welche durch Umkrystallisiren einer alkoholischen oder ätherischen Lösung derselben rein erhalten werden. Es schmilzt bei 65°, siedet bei 193, ist in Alkalien beinahe unlöslich, in den starken Säuren aber ohne Zersetzung löslich und aus dieser Lösung durch Wasser wieder fällbar.

Das Benzin absorbirt unter Zutritt des Sonnenlichts begierig das Chlor, und bildet eine feste krystallinische, in Wasser unlösliche, in Äther und Alkohol lösliche, bei der Destillation zuerst Salzsäure liefernde, dann bei 210° zum Theil unverändert übergehende Substanz, das Chlorbenzin, welches aus 2 At. Kohlenstoff, 2 At. Wasserstoff und 2 At. Chlor besteht. Wenn Chlorbenzin in einem langhalsigen Glaskolben, worin die Dämpfe sich wieder verdichten und zurückfließen können, erhitzt wird, so zersetzt es sich allmählich in Salzsäuregas, welches fortgeht, und in eine nicht mehr krystallisirende flüssige Verbindung, die zurückbleibt. Diese Verbindung hat den Namen Chlorbenzid erhalten. Dasselbe ist farblos, unlöslich in Wasser, dagegen leicht auflöslich in Äther, Alkohol, Benzin, und wird von Säuren, Alkalien, Chlor und Brom nicht verändert. Es besteht aus 2 At. Kohlenstoff, 1 At. Wasserstoff und 1 At. Chlor. Das Chlorbenzin hat also die Hälfte seines Wasserstoffs und die Hälfte seines Chlors verloren. Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Verbindung mit der andern, die unter den Namen: Sulfobenzid, Nitrobenzid u. s. w. oben beschrieben worden, in welchen allen eine Verbindung von 12 At. Kohlenstoff und 10 At. Wasserstoff enthalten ist, so muß der in dem Chlorbenzid enthaltene Körper, der aus 2 At. Kohlenstoff und 1 At. Wasserstoff besteht, nothwendig zu einer ganz andern Klasse von Verbindungen gehören, und kann nicht mit jenen Verbindungen zusammengestellt werden (Berz. Jahrb. 16. S. 329).

Ähnliche Verbindungen, wie das Chlor, bildet auch das Brom mit dem Benzin.

Destillirt man neutralen benzoesauren Kalk, so erhält man nach Peligot (Pogg. Ann. XXXVI. 69) andere Produkte, als Mitscherlich erhielt, da er Benzoesäure mit überschüssigem Kalk erhitzte. Es geht nämlich ein dickes, schweres, öliges Destillat über, welches aus Benzin, Naphthalin, brenzlichen Stoffen, Wasser und einem eigenthümlichen Stoff, dem Benzon, besteht. Um letztern darzustellen, wird das Destillat aufs neue destillirt und nachdem das Benzin übergegangen ist, wird der Kochpunkt bis zu + 250 erhöht, wo jetzt ein Gemenge aus Benzon und Naphthalin in der Vorlage erscheint. Durch Abkühlen auf — 29° scheidet sich das Naphthalin aus, während das Benzon noch flüssig bleibt. Dieses ist ein farbloses, dickflüssiges Öl, von nicht unangenehmem brenzlichem Geruch. Es ist leichter als Wasser, siedet erst bei + 250 und destillirt unverändert über. Von Salpetersäure und Kali scheint es nicht angegriffen zu werden; allein von der Schwefelsäure wird es, selbst in der Kälte, gebräunt und vollkommen zersetzt. Mit Chlorgas zusammengebracht, gibt es selbst im Tageslichte Salzsäuregas und

Digitized by Google

ein krystallinisches Produkt. Das Benzon ist aus 13 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzt. Mitscherlich betrachtet das Benzon als eine Verbindung von Benzid mit Kohlenoxyd.

Acidum borussicum (1. B. S. 49.)

Zur Darstellung der medizinischen Blausäure müssen nach Geiger und Hesse (Ann. d. Ph. III. 318) auf 1 Theil Cyaneisenkalium wenigstens 2 Theile Schwefelsäure behufs der vollkommenen Zersetzung genommen, und um die Bildung von Ameisensäure, kohlensaurem Ammoniak und wahrscheinliche Ausscheidung von Cyan zu vermeiden, das Feuer äußerst vorsichtig regulirt werden. Bei Darstellung der medizinischen alkoholischen Blausäure durch ihre Entwicklung mittelst eines Gemenges von Schwefelsäure und Alkohol aus einer wässerigen Auflösung des Cyaneisenkaliums ist es nach Righini zweckmäßig, um die durch die Vermischung der Schwefelsäure mit Alkohol veranlaßte Ätherbildung und die durch die Fortsetzung des Processes vor sich gehende Bildung von Schwefelsäure, welche dann die Blausäure verunreinigt, zu vermeiden, die Schwefelsäure für sich auf die Solution des Blutlaugensalzes zu bringen, und die entwickelte Säure von entwässertem Alkohol in der Vorlage aufnehmen zu lassen.

Nach Everitt (Pharm. Centr. Bl. S. 502) gehen bei Zersetzung des Cyaneisenkaliums durch Schwefelsäure ¾ Kalium als doppeltschwefelsaures Kali in Auflösung, das Cyan dieses Antheils wird als Blausäure frei, ¼ Kalium aber verbindet sich als Cyankalium mit dem ganzen Cyaneisen zu einem gelben Salze. Man soll auf 212,5 Theile Cyaneisenkalium so viel Schwefelsäure nehmen, daß sie 120 Theile reiner Säure enthält, die man mit Wasser verdünnt. Kein Verfahren liefert übrigens, wobei destillirt und filtrirt wird, eine Blausäure von constanter Stärke. Die im 1. B. S. 53 beschriebene Methode, die Blausäure mittelst Weinsteinsäure aus dem Cyankalium darzustellen, liefert jedoch eine reine Säure. — Everitt empfiehlt die Blausäure mittelst verdünnter Salzsäure aus Cyansilber zu bereiten; seine völlige Beständigkeit, die Leichtigkeit, mit der man sich von seiner Reinheit überzeugen kann, so wie der Umstand, daß es fast genau ¼ Blausäure liefert, sind Vorzüge des Cyansilbers. Das Cyansilber stellt man sich zu diesem Behuf am besten auf die Weise dar, daß man den bei Zersetzung des Cyaneisenkaliums mit Schwefelsäure sich entwickelnden Dampf in Silbersalpeterlösung leitet, den Niederschlag sammelt, aussüßt und bei 212° Fahr. trocknet. Man übergießt es dann in einem Stöpselglase mit verdünnter Salzsäure von der Stärke, daß jede Drachme 5 Gran Cyansilber zersetzen kann. Man schüttelt das Gemenge in der ersten Viertelstunde mehrmals stark durcheinander, stellt es dann hin, damit sich das Chlorsilber absetzen kann, und gießt die klare Flüssigkeit in ein anderes Glas ab. Jede Drachme derselben wird einen Gran wasserfreier Blausäure enthalten. Der geringe Antheil von Salzsäure,

Digitized by Google

den diese Blausäure enthält, trägt dazu bei, daß sich dieselbe besser hält, als in ganz reinem Zustande.

Den Erfahrungen von Tarosiewitz (Buch. Rep. 7. S. 335) zufolge, hält sich die Blausäure im gelben Glase längere Zeit unverändert, als im weißen. Eine Säure, die nach 20 Tagen im weißen Glase anfing gelblich zu werden, war im gelben noch nach einem Monat nicht verändert. Die angewandte Blausäure war über geglühtem Zinkvitriol rektifizirt, wodurch die Säure allerdings viel haltbarer wird.

Um zu erkennen, ob die flüssige Blausäure Salzsäure oder Schwefelsäure enthalte, muß man sie mit Ammoniak sättigen und dann verdunsten, wobei die Ammoniaksalze der fremden Säuren zurückbleiben und leicht untersucht und erkannt werden können. Eine schnellere Methode, um sogleich zu erkennen, ob die Blausäure eine fremde Säure enthalte, besteht nach Geoghegan darin, zu einigen Tropfen der Blausäure ein Krystallblättchen des Doppelsalzes von Queckſilber und Jodkalium zu setzen, wo bei den geringſten Gehalt an Salzsäure, Schwefelsäure oder Weinsteinsäure in der Blausäure das Jodkalium zersetzt und das Blättchen durch freigewordenes Queckſilber roth wird. Bei der alkoholischen Blausäure ist dieses Reagens, wegen der Auflöslichkeit des entstehenden Salzes in Alkohol, nicht anwendbar. Liebig erklärt das salpetersaure Silber als das beste Mittel die Salzsäure zu entdecken, dessen Niederschlag sich in erwärmter, concentrirter Salpetersäure wieder auflösen muß.

Die chemische Ermittlung der Blausäure hat keine Schwierigkeiten, wenn man sie frei von organischen Stoffen für sich, oder in einem in der Medizin gebräuchlichen Präparat nachweisen soll. Schon der Geruch charakterisirt sie vollkommen. Ausserdem aber wird man sie noch durch folgende, bereits im 1. B. S. 56 erwähnten Reagenzien erkennen. 1.) Eine Eisenoxydulsalzlösung (s. 1. B. S. 242) zu einer blausäurehaltigen Flüssigkeit gesetzt, welche mit einer bis zum Verschwinden des Geruchs hinreichenden Menge Ätzlauge geschüttelt wurde, erzeugt einen blaugrünen, blauen oder braungrünen Niederschlag, welcher, mit etwas Salzsäure behandelt, die Farbe in ein intensives Blau nmändert, sich weder im Wasser noch in Alkohol oder verdünnten Säuren löst, mit Ätzlauge übergossen, die blaue Farbe verliert und braun wird. Nach Simon (Handbuch der Toxicolog. S. 479) hat man dabei folgende Punkte zu beobachten: Ist die Blausäure in einem so starken Verhältnisse zugegen, daß man sie leicht durch den Geruch entdeckt, so setze man so lange tropfenweise eine verdünnte Ätzlauge zu, bis der Geruch verschwunden ist, einen Überschuß von Alkali vermeidend, der nur mehr Säure zum Abstumpfen erfordert. Um nun das an Kali gebundene Cyan an Eisen überzutragen, bediene man sich einer Mischung von 6 Tropfen Liq. ferr. mur. oxydat. (s. 1. B. S. 561), 20 Tropfen Liq. ferr. mur. oxydulat. (1. B. S. 555) und ½ Unze Wasser, welche der einige Zeit an der Luft gestandenen wässerigen Auflösung des Eisenvitriols deshalb vorzuziehen ist, da

Digitized by Google

der Gehalt an Oxyd in letzterer oft äußerst gering ist. — Ist die Blausäure nur sehr schwach oder gar nicht durch den Geruch zu erkennen, so reichen 2 Tropfen Liq. kal. caust. auf 3 Drachmen bis ½ Unze zu untersuchender Flüssigkeit vollkommen aus. Man schüttelt fleißig und setzt dann 5 bis 6 Tropfen, vermuthet man viel Blausäure, auch mehr, der Chloreisenlösung zu Auch jetzt schüttelt man fleißig und läßt die Flüssigkeit eine Zeitlang stehen, es setzt sich ein Bodensatz ab und man kann einen Theil der darüberstehenden Flüssigkeit abgießen. Den Bodensatz versetzt man so lange mit reiner Salzsäure, bis die braune oder grünbraune Farbe des Niederschlags sich in eine blaue umgewandelt hat. Wenn dieß nicht sogleich geschieht, so kann man die Lösung des Eisenoxydoxydes durch Erwärmung befördern. Der blaue Bodensatz, welcher sich sodann in der Flüssigkeit zeigt, darf sich nicht in Salzsäure auflösen. Oft zeigt sich der blaue Niederschlag, wenn nur äußerst wenig Blausäure vorhanden ist, erst nach einiger Zeit (1—6—24 Stunden). 2.) Will man die Methode, mit Silber die Blausäure nachzuweisen, anwenden, so verfährt man wie im 1. B. S. 392 bei Prüfung des Bittermandelwassers angegeben ist. Der Niederschlag muß jedoch weiter geprüft werden, welches auf die Weise geschieht, daß man das erhaltene Cyansilber in möglichst wenig Ammoniak auflöst, der Lösung einige Tropfen von der oben erwähnten Eisenchloridlösung zusetzt, fleißig schüttelt, das Ganze einige Zeit in Berührung läßt und dann Salzsäure hinzugießt, um das Eisenoxyd zu lösen. Sogleich, oder, war die Menge Cyansilber sehr gering, nach mehreren Stunden senkt sich ein blauer Niederschlag, der etwas heller wie der des Berlinerblaus ausfällt, nieder. — Chlorsilber verhält sich, einem ähnlichen Verfahren unterworfen, ganz anders, so daß eine Verwechslung gar nicht möglich ist. Es bleibt beim Chlorsilber, wenn durch Salzsäure das Eisenoxydoxyd gelöst ist, ein weißgraues oder graubraunes Pulver zurück.

Bei mediko-legalen Untersuchungen, wo die Vergiftungssymptome Ähnlichkeit mit denen haben, welche die Blausäure hervorbringt, muß man sich ungesäumt von der Gegenwart oder Abwesenheit dieses Giftes überzeugen. Man versetze also, nachdem man sich von der Abwesenheit starker Säuren durch Lakmuspapier überzeugt hat, die verdünnten breiigen Massen mit etwas Schwefelsäure oder noch besser Phosphorsäure und Alkohol und destillire im Wasserbade so, daß der Retortenhals in die 20—30 Tropfen Liq. kal. caust. und etwa bis 2 Loth verdünnten Alkohol enthaltende Vorlage dergestalt eingesenkt ist, daß er eine bis zwei Linien unter der Flüssigkeit enthalten ist. Das Destillat ist dann auf die oben angegebene Weise auf Blausäure zu prüfen.

Cyan (1. B. S. 50.)

Das Cyan kann, wie Bussy gezeigt hat, durch die bei der Verdampfung der flüssigen schwefligen S. entstehende Kälte fest und krystallinisch werden.

Digitized by Google

Aus der Auflösung des Cyans und der Blausäure in Wasser und Alkohol scheidet sich bei der freiwilligen Zersetzung eine Stickstoffkohle aus (s. 1. B. S. 50 u. 55), die Johnston für eine eigenthümliche aus 4 At. Stickstoff, 3 At. Kohlenst., 2 At. Wasserst. und 2 At. Wasser bestehende Säure ansieht und die er mit dem Namen Azulminsäure bezeichnet hat. Sie besitzt eine braune Farbe, ist in Alkohol und Wasser unlöslich, entwickelt, einer hohen Temperatur ausgesetzt, kohlensaures Ammoniak und hinterläßt in der Retorte einen neu gebildeten Stoff, das Paracyan, welches eine gleiche Zusammensetzung mit Cyan hat, eine schwarze Farbe besitzt, sich in Vitriolöl auflöst und in dieser Verbindung mit Quecksilber ein krystallinisches Salz bildet. — Aus der Auflösung der Azulminsäure in Salpetersäure schlägt Wasser ein gelbes Pulver nieder, welches Paracyansäure ist, die mit Basen Salze darstellt, die in der Hitze Kohlensäure und Cyangas entwickeln und einen braunen Rückstand hinterlassen.

Setzt man die auf gewöhnliche Weise bereitete wässerige Cyanlösung so lange dem Lichte aus, bis der Geruch nach Cyan verschwunden ist, so scheidet sich aus ihr eine schwarze, flockige, leichte Substanz am Boden aus, und die Flüssigkeit hat jetzt einen Geruch nach Blausäure und eine schwach gelbliche Farbe angenommen. Der auf dem Filter mit destillirtem Wasser von allen fremdartigen löslichen Theilen befreite Bodensatz ist dann nur wenig in Alkohol und Wasser auflöslich, dagegen löslich in Essigsäure und in Ätzalkalien, mit letztern wirkliche Salze bildend. Die Zusammensetzung dieser Substanz wird zu 8 At. Stickstoff, 8 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff angegeben. Wird ein Theil der Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt, so entwickelt sich daraus reichlich Kohlensäure, während der andere Theil der Flüssigkeit bei der Concentration Ammoniak und Blausäure entweichen läßt. Der zuletzt erhaltene ausgetrocknete Rückstand hat dann eine schwachgelbe Farbe, einen salzigen, piquanten Geschmack und scheidet sich in Berührung mit Alkohol in fast gleiche Theile. Der aufgelöste Antheil verhält sich als Harnstoff, der unlösliche Rückstand wie kleesaures Ammoniak.

Die aus dem Cyan und aus seinen Verbindungen entstehenden anderweitigen Zusammensetzungen sind bereits im 2. B. S. 104 erwähnt worden. Das Chlorcyan, dessen ebenfalls daselbst gedacht worden, bildet sich, wenn man in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche feuchtes Cyanquecksilber (auf 10 Zoll Gas 1½ Gramme) schüttet und die verschlossene Flasche 10 bis 12 Stunden an einem dunklen Ort stehen läßt. Während dieser Zeit entsteht Sublimat und Chlorcyangas, welches letztere sich zu einer krystallinischen Masse verdichtet, indem die Flasche künstlich bis —18° erkältet wird. Die Krystalle löst man mittelst in die Flasche geschütteten Wassers auf, destillirt dann und leitet das gasförmige Chlorcyan durch Chlorcalcium in eine künstlich abgekühlte Flasche. Bei gewöhnlicher Temperatur behält das Chlorcyan den gasförmigen Zustand bei, geht aber bei —18 in den festen Zustand über, sehr lange durchsichtige Nadeln bildend, die bei —13 flüssig werden, bei —12 aber ins Sieden kommen. Durch einen 4fachen Luftdruck wird es bei + 20

zu einer wasserhellen Flüssigkeit verdichtet. Das Chlorcyan hat einen unerträglichen Thränen erregenden Geruch, ist sehr ätzend, äußerst giftig wirkend, und selbst im gasförmigen Zustande auf der leicht verletzten Haut Geschwüre hervorbringend. Von Wasser wird das Chlorcyangas verschluckt; beim Kochen entweicht es daraus unverändert; die Auflösung wirkt nicht auf Lakmus und auf Silbersalze. Auch von Alkohol und Äther wird das Chlorcyangas reichlich absorbirt. Salzbasen zersetzen es unter Zerstörung des Cyans, es entstehen dabei Chlormetalle, Kohlensäure und Ammoniak. Setzt man zu einer Lösung des Chlorcyans zuerst etwas schwefelsaures Eisenoxydul, dann etwas Ätzlauge und zuletzt eine Säure, so entsteht eine grüne Färbung. Das Chlorcyan besteht aus gleichen Atomen Chlor und Cyan. — Setzt man bei der Bereitung des Chlorcyans die Flasche dem Sonnenlicht aus, so bildet sich eine eigenthümliche Verbindung, eine gelbe schwere ölige Flüssigkeit, die im Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist, aus welcher Auflösung Wasser einen krystallinischen kampherartigen Körper niederschlägt, während sich ein Gasgemenge, aus Stickgas und kohlensaurem Gas bestehend, entwickelt. Dieselbe ölige Verbindung entsteht, wenn wasserhaltige Blausäure mit feuchtem Chlorgas den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird. — Eine andere, ebenfalls aus Chlor und Cyan bestehende Verbindung erzeugt sich, wenn man in eine mit trocknem Chlorgas gefüllte Flasche etwas wasserfreie Blausäure gießt (auf 1 Litre Inhalt der Flasche 1 Gramme Säure), und die Flasche einige Tage dem Sonnenlicht aussetzt. Das Chlor entzieht der Blausäure den Wasserstoff; es entsteht Salzsäure und die neue Verbindung legt sich an den Wandungen der Flasche in Krystallen an. Sie hat den Namen Para-Chlorcyan erhalten. Dasselbe ist von weißer Farbe, besitzt einen mäuseartigen Geruch, einen schwachen Geschmack, ein spec. Gew. von 1,32, schmilzt bei + 140 zu einer klaren Flüssigkeit und sublimirt bei + 190. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, von kochendem wird es unter Bildung von Salzsäure und Cyansäure zersetzt; es löst sich aber in Alkohol und Äther; aus diesen Auflösungen scheidet es sich auf Zusatz von Wasser wieder aus. Es wirkt außerordentlich giftig.

Das Cyan verbindet sich gleichfalls mit Jod und Brom zu Jodcyan und Bromcyan; beide Verbindungen sind außerordentlich giftig, versprechen aber wirksame Arzneimittel zu werden. Das Jodcyan wird erhalten, wenn man ein Gemenge von Jod mit Cyanqueckſilber oder Cyansilber und wenig Wasser in einem Glaskolben bis zum Kochen erhitzt, wo es sich in dem kältern Theil des Kolbens in weißen zarten, wolligen Nadeln verdichtet. Der Geruch des Jodcyans ist eigenthümlich, die Augen zu Thränen reitzend; der Geschmack beißend. In Wasser ist es leicht löslich, desgleichen in Alkohol, Äther und flüchtigen Ölen. Die wässerige Auflösung reagirt nicht auf Stärke. Mit Kali gibt es Cyankalium und jodsaures Kali, mit Quecksilber bildet die Auflösung Jodqueckſilber, und Cyangas entweicht. Es besteht aus gleichen Atomen Jod und Cyan.

Digitized by Google

Bromcyan läßt sich darstellen, wenn man in einer kalt gehaltenen Retorte auf 2 Cyanqueckſilber 1 Th. Brom gießt und ſobald keine rothen Dämpfe mehr entweichen, an die Retorte eine trockene künſtlich abgekühlte Vorlage anfügt und nur gelinde erwärmt. Das Bromcyan condenſirt ſich in der Vorlage zu langen nadelförmigen Kryſtallen, die bei + 4 ſchmelzen und ſich bei + 15 als Gas verflüchtigen. In Waſſer und Alkohol iſt es löslich.

Mit dem Schwefel verbindet ſich das Cyan zu dem im 2. B. S. 205 beſchriebenen Schwefelcyan, welches mit Waſſerſtoff vereinigt eine eigenthümliche Säure, die Schwefelcyanwaſſerſtoffſäure (Schwefelblauſäure) darſtellt. — Das Schwefelcyankalium (ſ. 1. B. S. 58) erhält man nach Arbus am beſten, wenn man 30 Th. Cyanqueckſilber, 12 Th. Ätzkali und 4 Th. Schwefel zuſammenſchmilzt, die geſchmolzene ſchwarzgraue Maſſe mit abſolutem Alkohol auslaugt, die Flüſſigkeit filtrirt und zum Kryſtalliſationspunkt verdunſtet. — Schwefelcyanammonium wird durch Sättigung des Ammoniaks mit Schwefelſäure und Abdampfen der neutralen Lauge in Kryſtallen, die aber leicht wieder zerfließen, erhalten. — Eine Cyanſchwefelwaſſerſtoffſäure hat Wöhler entdeckt; ſie bildet ſich, wenn Cyangas und Schwefelwaſſerſtoffgas bei Anweſenheit von Waſſer oder Alkohol aufeinander einwirken. — Die durch Zerſetzung des Schwefelcyans hervorgehenden Produkte, wie Melon, Melam u. ſ. w. ſind im 2. B. S. 104 aufgeführt worden.

Zur Cyanſäure (1. B. S. 56.)

Es iſt am angeführten Ort erwähnt worden, daß die reine waſſerleere Säure nicht iſolirt dargeſtellt werden kann, ſondern daß ſie in Berührung mit Waſſer in Kohlenſäure und Ammoniak zerfällt. Wöhler (ſ. Pogg. Ann. XV. 634) hat aber ein Cyanſäurehydrat entdeckt, das durch trockne Deſtillation der Cyanurſäure (2. B. S. 698) erhalten wurde. Man muß dabei die Hitze bis zum Glühen ſteigern und das Deſtillat in einer durch Kochſalz und Eis kalt gehaltenen Vorlage auffammeln. So lange das Cyanſäurehydrat einer Temperatur unter 0 ausgeſetzt bleibt, erſcheint es als ein farbloſes, dünnflüſſiges Fluidum, von ſtechendem, höchſt durchdringendem Geruch, ähnlich dem der concentrirten Eſſigſäure; es ſcheint ſehr flüchtig zu ſeyn, und ſich, mit andern gasförmigen Körpern gemengt, leicht und lange zu erhalten. Der Dampf der Säure reagirt ſtark ſauer, reitzt die Augen ſogleich zu Thränen, und verurſacht an den Händen ein heftiges Beißen. Der kleinſte Tropfen, auf die Haut gebracht, erzeugt auf derſelben augenblicklich und unter heftigen Schmerzen eine weiße Blaſe. Das Gas der Säure läßt ſich nicht entzünden. Wird die flüſſige Säure aus der Kältemiſchung herausgenommen, ſo erhitzt ſie ſich, ſobald ſie die Lufttemperatur angenommen hat, fängt an zu kochen, und in der breiartig gewordenen Maſſe entſtehen ſchnell auf einander heftige Exploſionen und zuletzt iſt die Säure in eine

Digitized by Google

trockne, feste, geruchlose, schneeweiße Substanz verwandelt, welche unlösliche Cyansäure genannt worden ist. Bleibt die Säure in einem wohl verschlossenen Gefäße in Eis von 0 stehen, so findet diese Umwandlung ohne Explosion statt. Der Dampf des Cyanursäurehydrats wird vom Wasser aufgelöst, demselben saure Reaktion ertheilend, jedoch in kurzer Zeit erfolgt, unter Entwicklung von kohlensaurem Gas, Ammoniakbildung und die Flüssigkeit reagirt nun alkalisch. Letztere enthält außer kohlensaurem Ammoniak auch noch Harnstoff, welcher durch die Einwirkung des gebildeten Ammoniaks auf einen unzersetzten Theil der Cyansäure entsteht. Wird trocknes Ammoniakgas mit dem Gas des Hydrats der Cyansäure zusammengebracht, so findet augenblicklich eine Verdichtung statt, unter Bildung eines wolligen schaumweißen Pulvers von cyansaurem Ammoniak, welches, in Wasser gelöst, beim Abdampfen der Flüssigkeit in Harnstoff übergeht.

Das Cyansäurehydrat ist fähig, mit dem Alkohol eine Naphtha (Cyannaphtha, Cyanäther) zu erzeugen, welche erhalten wird, wenn man Cyansäurehydrat in Alkohol leitet, wo sich die Mischung bis zum Kochen erhitzt und sich daraus nach einiger Zeit die gebildete aus 1 At. Cyansäure, 1 At. Alkohol und 1 At. Wasser bestehende Cyannaphtha als ein weißes krystallinisches Pulver absetzt. In Wasser ist sie kaum etwas löslich, sich gegen dasselbe wie eine fette Substanz verhaltend, die kaum dann benetzt wird, dagegen aber löst sie sich in Alkohol und Äther in allen Verhältnissen auf. Wird sie in verschlossenen Gefäßen erhitzt, so entweicht Alkohol und Cyansäure bleibt zurück. In heißer Ätzlauge aufgelöst, erfolgt wie bei den andern Naphthaarten Zersetzung, Abscheidung von Alkohol und die Lauge enthält Cyansäure. Man kann demnach die Cyannaphtha als eine dem Harnstoff ähnliche Verbindung ansehen, in welcher, wenn der letztere als eine Verbindung von Cyansäure mit Ammoniak betrachtet wird, das Ammoniak durch Alkohol vertreten ist.

Knallsäure (1. B. S. 57.)

Die von Davy dargestellte Knallsäure ist nach Fehlings Versuchen (Annal. d. Pharm. 27. B. S. 130) saures knallsaures Zinkoxyd. Scheidet man aus, nach Davy's Angabe bereitetem, knallsaurem Zinkoxyd das Zinkoxyd durch Ätzbaryt und den Baryt nachher durch Schwefelsäure, so gibt das Filtrat, welches reine Knallsäure seyn sollte, mit Ammoniak alkalisch gemacht, auf Zusatz von Schwefelammonium einen reichlichen Niederschlag von Schwefelzink; auch läßt sich die Gegenwart des Zinkoxyds in der Flüssigkeit dann noch durch kohlensaures Natrum nachweisen.

Kali ferruginoso-hydrocyanicum (Kaliumeisencyanür (1. B. S. 61.)

Wie schon bei Abhandlung dieser Verbindung im 1. B. S. 64 erwähnt worden ist, gibt es mehrere Verbindungen des Eisens, die von dem Cyan-

Digitized by Google

eisenkalium keine Veränderung erfahren. Letzteres fällt aus Eisenoxydlösungen mit anorganischen oder flüchtigen organischen Säuren bekanntlich selbst dann noch Berlinerblau, wenn die Lösung durch Ammoniak etwas basisch gemacht worden ist. Setzt man so viel Ammoniak zu, daß das Eisenoxydhydrat völlig gefällt wird, so gibt Kaliumeisencyanür einen dunkelrothen Niederschlag von basischem Eisenoxydsalze, welcher immer entsteht, wenn man Berlinerblau mit Ammoniak behandelt. Setzt man zu der Eisenoxydauflösung eine nicht flüchtige organische Säure und macht sie dann durch Ammoniak schwach basisch, so gibt Kaliumeisencyanür keinen Niederschlag; desgleichen bei großem Ammoniaküberschuß. Wird aber die Flüssigkeit durch irgend eine Säure, auch eine nicht flüchtige organische Säure, sauer gemacht, so scheidet sich Berlinerblau aus. Die basischen auflöslichen Verbindungen von Eisenoxyd mit nicht flüchtigen organischen Säuren werden daher durch Kaliumeisencyanür nicht gefällt, wohl aber die neutralen und sauren. In der Regel werden also die Auflösungen des Tart. mart. und des Extr. ferr. pomat. durch Blutlaugensalz nicht gefällt. — Ein ähnliches Verhalten wie die nicht flüchtigen organischen Säuren zeigen in dieser Beziehung Arsenikſäure und Phosphorsäure, so wie die im Wasser löslichen, nicht flüchtigen indifferenten organischen Stoffe, z. B. Zucker (s. Pogg. Annal. XLIII. S. 585).

Im 1. B. S. 68 ist bereits angeführt worden, daß das Kaliumeisencyanür mit andern Doppelcyanüren Verbindungen eingeht. Mosander hat über die Verbindungen, welche die des Kaliumeisencyanürs mit Calcium-, Magnesium-, Barium-, Mangan-, Zink-, Silber- und Kupfer-Eisencyanür betreffen, Versuche mitgetheilt (s. Jahresb. 14. S. 136). Diese Verbindungen entstehen, wenn etwas concentrirte Lösungen der Salze dieser Basen zu überschüssigem Kaliumeisencyanür gemischt werden, wobei sich die Verbindung entweder sogleich niederschlägt, oder erst nach und nach abzusetzen anfängt. Das gewöhnlichste Zusammensetzungs-Verhältniß ist ein Atom von jedem Doppelsalze. Die meisten erhalten kein Wasser. Das Bariumsalz enthält jedoch 3 Atome auf jedes Atom Eisencyanür. Das Zinksalz besteht aus 1 Atom Kaliumeisencyanür und 3 At. Zinkeisencyanür mit 3 At. Wasser für jedes Atom Eisencyanür. Das Silbersalz enthält 2 Atome Silbereisencyanür ohne Wasser. Aus einem im Überschuß vorhandenen Silbersalze fällt reines Silbereisencyanür.

Ein neues Cyaneisenkalium hat Everitt erhalten, als er 212,5 Gran gewöhnliches Cyaneisenkalium in 2 Unzen auflöste und mit 600 Gran Schwefelsäure vermischte, die mit so viel Wasser verdünnt worden war, daß sie 20 PC. wasserfreie Schwefelsäure enthielt, das Gemenge hierauf in einen enghalsigen Kolben bis zum gänzlichen Verschwinden des Geruchs nach Blausäure erhitzte, und das niederfallende gelbe pulverförmige Salz auf einem Filter sammelte.

Bringt man nach Hünefeld (Journ. f. pr. Ch. 7. 23) in eine Lösung von Kaliumeisencyanid (1. B. S. 69) metallisches Eisen, so verbin-

Digitized by Google

det es ſich allmählich, beſonders wenn es Unebenheiten hat, mit dem Cyan des Cyanids, ſo daß dieſes dadurch in Cyanür übergeht und von den hervorſtehenden Stellen des Metalls blaue, fadenförmige Maſſen von Berlinerblau ſich entwickeln, welche zuletzt bis an die Oberfläche der Flüſſigkeit aufſteigen. Das Salz wird dabei in gewöhnliches Cyaneiſenkalium mit Überſchuß von Cyankalium verwandelt.

Hydrargyr. hydrocyan. Cyanqueckſilber. (1. B. S. 70.)

Martius hat ein Verfahren beſchrieben, (ſ. B. Repert. B. 41. S. 210) nach welchem man das Cyanqueckſilber in größerer Menge und auf eine einfachere Weiſe gewinnen kann. Man bringt in eine gewöhnliche kupferne Blaſe eine Auflöſung von 48 Unzen blauſaurem Kali (Cyaneiſenkalium) in 4 Maas heißem Waſſer, fügt eine Miſchung von 36 Unzen Schwefelſäure mit 1 Maas Waſſer hinzu, rührt mittelſt eines hölzernen Stabes ſchnell um und reinigt denſelben, indem man ihn mit einer Maas Waſſer abſpühlt; nachdem man hierauf die Fugen gehörig lutirt und an der Mündung des Kühlrohres mittelſt Blaſe eine krumm gebogene Glasröhre, welche in kalt gehaltenes vorgeſchlagenes deſtillirtes Waſſer mündet, angefügt hat, wird nach 12 Stunden zur Deſtillation geſchritten, die leicht von ſtatten geht. In die in einer Glasflaſche befindliche Blauſäure wird nun nach und nach grobgeriebenes Queckſilberoxyd eingetragen, die Bildung des Cyanqueckſilbers durch Umſchütteln befördert und nachdem eine neu eingetragene Portion Oxyd nicht mehr gelöſt wird, wird die über dem gebildeten Bodenſatz ſtehende, das Cyanqueckſilber größtentheils enthaltende Flüſſigkeit abgegoſſen, der Bodenſatz mit deſtillirtem Waſſer ausgezogen, und ſämmtliche Flüſſigkeit in Glasgefäßen bis zum Kryſtalliſationspunkt verdunſtet, wo beim Erkalten derſelben die ſchönſten Kryſtalle von Cyanqueckſilber anſchießen.

Auſſer den im 1. B. S. 59—71 beſchriebenen officinellen Cyan-Verbindungen, iſt auch noch das Cyaneiſenzink und das einfache Cyanzink, ſo wie das Cyangold in Gebrauch gezogen worden. Die beiden erſtgenannten Salze ſind beim Artikel Zink im 2. B. S. 726 abgehandelt worden, ſo daß hier nur noch letzteres, nemlich das Cyangold nachzutragen iſt. Zur Darſtellung deſſelben gibt Defferts (Pharm. C. B. 1838 S. 44) folgende verbeſſerte Vorſchrift: Man löſe 16 Grammen zerſchnittenes und zuſammengerolltes Gold in 80 Grammen Königswaſſer im Sandbade auf, ſetze der Auflöſung eine Löſung von 24 Grammen Cyanqueckſilber in 6¼ Gram. Waſſer zu, dampfe zur Trockne ab und erwärme unter Umrühren, bis der Rückſtand eine hell canariengelbe Farbe annimmt, ſchüttle den Rückſtand mit 192 Gram. Waſſer, laſſe einige Zeit abſetzen und trenne durch Decantation das abgeſetzte Cyangold. Der Mutterlauge ſetzt man wieder 8 Gr. Cyanqueckſilber zu, dampft wieder zur Trockniß ab und be-

Digitized by Google

handelt den Rückstand abermals mit 192 Gr. Waſſer, laſſe einige Zeit abſetzen und trenne durch Decantation das abgeſetzte Cyangold. Die Mutterlauge ſetzt man wieder mit 8 Gr. Cyanqueckſilber in Berührung, dampft wieder zur Trockniß ab und behandelt den Rückſtand abermals mit 192 Gr. Waſſer. Man kann das Verfahren noch ein drittes und viertesmal wiederholen, ſo lange ſich noch ſchön gefärbtes Cyangold abſetzt, hat jedoch keinen neuen Zuſatz von Cyanqueckſilber nöthig. Das Cyangold, welches noch etwas Queckſilberchlorid und unzerſetztes Cyanqueckſilber enthält, wird mit Waſſer ausgewaſchen, bis dieſes geſchmacklos abläuft. Es iſt übrigens nöthig, die Mutterlaugen allemal wieder durch einige Tropfen Königswaſſer anzuſäuern, ſonſt nimmt das ſich ausſcheidende Cyangold beim Abdampfen eine rothgelbe Farbe an.

Acidum carbonicum. (1. B. S. 71.)

Die zu einer tropfbaren Flüſſigkeit verdichtete Kohlenſäure iſt in Waſſer abſolut unlöslich und nicht damit vermiſchbar, desgleichen in fetten Ölen; löslich dagegen in allen Verhältniſſen in Alkohol, Äther, Steinöl, Terpentinöl und Schwefelkohlenſtoff; ſie wird in der Kälte durch Kalium mit Effervescenz zerſetzt, wirkt nicht auf Blei, Zinn, Eiſen und Kupfer. Richtet man einen Strom flüſſiger Kohlenſäure auf die Kugel eines Thermometers, ſo ſinkt dieſes ſchnell, bis um 90° C. Dies entſpricht jedoch der wirklichen Erkältung noch lange nicht, denn die Erkältung beſchränkt ſich gewiſſermaßen auf den Punkt des Contakts und theilt ſich dem ganzen Reſervoir ſchwer mit; das Queckſilber iſt daher nur in ſehr kleinen Mengen zum Gefrieren zu bringen. Der Finger empfindet durch einen ſolchen Strom ein heftig brennendes Gefühl, welches ſich jedoch ebenfalls mehr auf die Oberfläche zu beſchränken ſcheint. — In einem Gemiſch von Äther und flüſſiger Kohlenſäure hört der Äther auf, eine unter gewöhnlichem Luftdruck permanente Flüſſigkeit zu bleiben, ſondern verhält ſich wie ein comprimirtes Gas. Die Wirkungen einer Art von Löthrohr, welches ſtatt der Luft mit einer ätheriſchen Löſung flüſſiger Kohlenſäure geſpeißt wird, ſind ungeheuer. Wenige Secunden reichen hin, um 50 Gram. Queckſilber in einer Glaskapſel zum Gefrieren zu bringen. Die durch Verdampfung eines Theils der flüſſigen Kohlenſäure in den feſten Zuſtand übergeführte Kohlenſäure gleitet während ihres Verdampfens ganz leicht auf dem Glaſe hin, da ſie durch eine Gasſchicht von der unmittelbaren Berührung mit dem Glaſe abgehalten wird. Die Temperatur, wobei das Feſtwerden der Kohlenſäure erfolgt, ſcheint = —100° zu ſeyn.

Es iſt bereits im 1. Bd. S. 75 erwähnt worden, daß ſich Kohlenoxyd jedesmal bildet, wenn zu ſtark glühenden Kohlen ein geringer Luftzug ſtatt findet, und daß das Einathmen dieſes Gaſes ein unangenehmes Gefühl und Kopfweh erregt. In Preußen auf dem Lande, beſonders in dem großen Zimmer des Wirthshauſes, befinden ſich große Kohlenbecken aus Lehm auf dem

Digitized by Google

Boden in der Mitte des Zimmers, welche ungefähr 1½ bis 2 Fuß im Durchmesser und 1 Fuß Höhe haben, und die im Winter, besonders zu Nacht, mit Kohlen aus den dortorts gewaltigen Öfen nach dem völligen Ausbrennen des Holzes vollgefüllt werden, die man darin verglühen läßt. Die in der Nähe eines solchen „brasero" auf der Streu schlafen, empfinden nicht das geringste Unangenehme dabei. Es ist übrigens noch ein Dunkel über den Fällen, in welchen in die Schlafzimmer genommene Kohlentöpfe tödtlich wurden. Es ist wahrscheinlich, daß sich in solchen Fällen durch Nebenumstände wirklich ein giftiges Miasma bildete, dem ein Kohlenwasserstoff zum Grunde lag. Die Holzkohlen geben oft beim Anbrennen die mannigfaltigsten Gerüche zu erkennen, die bei denselben Kohlen zu verschiedenen Zeiten verschieden sind und auch nicht immer statt finden, ohne daß man doch im eintretenden Fall eine ihnen selbst fremde Ursache des Geruchs bemerkte. Hühnefeld (s. Journ. d. Chem. 7. Bd. S 29) schließt aus angestellten Versuchen, daß das Schädliche des Kohlendunstes wahrscheinlich ein flüchtiges brenzlichsäuerliches Princip sey, und zwar einer von den pyrochemisch-organischen Stoffen, welche unter den gewöhnlichen Umständen des Verkohlungsprocesses in den Poren der Kohlen hartnäckig zurückgehalten werden. Es scheint übrigens nicht, daß Thierkohlen Kohlendunst geben können, auch ist schon deshalb daran zu zweifeln, weil die Ammoniakbildung der Schädlichkeit entgegenwirken würde. Der Dunst der Thier- und Torfkohlen, wenn der Ofen zu frühe geschlossen wird, scheint den Träger seiner Schädlichkeit zunächst oder allein in den ammoniakalischen und empyreumatischen Theilen zu haben, weswegen er auch mehr den Proceß des Athmens ergreift, den der Dunst von Holzkohlen zuerst nicht berührt. — Im Übrigen muß wohl bedacht werden, daß nicht jeder Ofendunst Kohlendunst ist.

Die Meilerkohlen sind nach Gmelin (d. Handb. d. Chemie II. p. 1187) noch als eine organische Verbindung zu betrachten, obwohl es nirgends schwieriger bleibt als bei der Kohle, die Grenze zwischen organisch und unorganisch genau zu bestimmen.

Ammoniacum carbonicum. (1. Bd. S. 75.)

Die wässerige Lösung des officinellen kohlensauren Ammoniaks (des 1½fachen kohlens. Salzes) entwickelt beim Kochen erst Kohlensäure und dann einfach kohlensaures Ammoniak. Erhitzt man dasselbe Salz mit Alkohol von 90°, so entbindet sich bei 38—40° häufige Kohlensäure, beim Kochen destillirt dann eine stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit über, und es bleibt, wenn das Salz rein war, gar kein Rückstand, im Gegentheil aber ein geringer Rückstand von Harz und einer ulminartigen Substanz. Außer dem ammoniakalischen Destillat setzen sich in der Kälte erst zarte Nadeln, später auch größere Krystalle von Form und Eigenschaften des einfachkohlensauren Ammoniaks ab. Auch wenn man Äther über anderthalb oder doppelt kohlensaures Ammoniak abdestillirt, erhält man erst Kohlensäure und dann das ein-

Digitized by Google

fache Salz. Es läßt sich also das einfach kohlensaure Ammoniak mittelst Alkohol sehr leicht aus dem officinellen darstellen. Daß sich durch Zusammenbringen von trocknem Ammoniakgas mit trocknem Kohlensäuregas eine wasserfreie neutrale Verbindung von 2 At. Ammoniak und 1 At. Kohlensäure bildet, ist übrigens bekannt. Die Verbindung geschieht nur langsam; das Produkt ist krystallinisch, besonders wenn es bei niedriger Temperatur bereitet worden ist. Wenn nicht jede Spur von Feuchtigkeit bei der Bereitung vermieden worden ist, so enthält das neutrale Salz eine Einmengung von anderthalb-kohlensaurem Ammoniak.

In Wasser löst sich die neutrale Verbindung ohne Zersetzung auf; aber es ist nicht möglich, sie auf irgend eine Weise aus ihrer Auflösung wieder im neutralen Zustande zu erhalten. Dahingegen kann sie, ohne sich in ihrer Zusammensetzung zu verändern, sublimirt werden. Bei ihrer Verflüchtigung verbreitet sie einen Geruch wie reines Ammoniak; dieser Geruch ist der Verbindung eigenthümlich und rührt nicht von einer Zersetzung her. — Die Auflösung des neutralen wasserfreien kohlensauren Ammoniaks unterscheidet sich von den andern Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak dadurch, daß der Kohlensäuregehalt derselben vollständig durch Auflösungen von Baryterde- und Kalkerdesalzen gefällt wird, während dieß bekanntlich erst bei einem Zusatz von Ammoniak der Fall ist, wenn das gewöhnliche Sesquicarbonat oder das Bicarbonat des Ammoniaks durch jene Salze zersetzt wird. — Trocknes Salzsäuregas wirkt in der Kälte nicht auf das Salz, bei der gelindesten Erhitzung bildet sich aber Salmiak, natürlich ohne Ausscheidung von Wasser. — Trocknes Chlorgas bewirkt sehr langsam dasselbe, ebenfalls ohne Wasserentwicklung und ohne Bildung von Chlorstickstoff. Durch trocknes schwefligsaures Gas wird das Salz in gelinder Wärme zersetzt und ein gelbbraunes Sublimat von wasserfreiem schwefligs. Ammoniak setzt sich an den kältern Stellen des Apparats ab. Trocknes Schwefelwasserstoffgas wirkt nur in der Wärme ein und dann geschieht die Verbindung ohne Wasserentwicklung. Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure entwickeln aus dem Salze Kohlensäure ohne Aufbrausen und erzeugen wasserfreies schwefelsaures Ammoniak. — Das Ammoniaksesquicarbonat läßt in allen diesen Fällen Wasser entweichen oder bildet ein wasserhaltiges Salz; es wird auch schon in der Kälte angegriffen und entwickelt in diesem Fall die Kohlensäure mit Aufbrausen.

Der nach der ältern Vorschrift durch Destillation eines Gemenges von Salmiak, Pottasche und Wasser bereitete Spirit. Sal. ammoniaci aquos. (s. 1. B. S. 78) enthält demnach einfach kohlensaures Ammoniak aufgelöst, und ist verschieden von demjenigen Präparat, welches durch Auflösen des officinellen kohlensauren Ammoniaks in Wasser dargestellt wird. — Eben so enthält der früher in Gebrauch gewesene Spirit. Sal. ammon. vinos., der durch Destillation aus 2 Th. Pottasche, 1 Th. Salmiak, 2 Th. Wasser und 1 Alkohol bereitet wird, einfach kohlensaures Ammoniak aufgelöst.

Digitized by Google

Kali carbonicum. (1. Bd. S. 85.)

Wackenroder hat die große Schwierigkeit dargethan, mit welcher die Darſtellung eines reinen einfach kohlenſauren Kali verbunden iſt (ſ. Ann. d. Ph. 24. S. 17).

Das aus Pottaſche abgeſchiedene kohlenſaure Kali enthält ſtets viel Kieſelerde und Chlor und mehr oder weniger Schwefelſäure, zuweilen auch noch andere Subſtanzen. Man braucht das erſte Abdampfen, um das kohlenſ. Salz darzuſtellen, nur ſo weit zu treiben, daß die Maſſe beim Kaltrühren ein trockenes kryſtalliniſches Salz bildet. — Beim Wiederauflöſen in wenig kaltem Waſſer ſcheidet ſich ein großer Theil Kieſelerde und der mitaufgelöſte kohlenſaure Kalk ab. Nochmaliges Auflöſen und Abdampfen kann noch etwas Kieſelerde entfernen, jedoch ohne großen Nutzen. Kleine Mengen von ſchwefelſaurem Kali und Chlorkalium können durch dieſes Verfahren nicht entfernt werden. Läßt man Pottaſchelöſung einige Wochen an der Luft ſtehen und dampft dann bis zur ſtarken Salzhaut ab, ſo kryſtalliſirt ein Salz (wahrſcheinlich mit mehr als 1 At. Kohlenſäure), welches nach dem Abſpühlen mit kaltem Waſſer zuweilen ziemlich rein iſt von Kieſelerde, aber nicht von Chlorkalium und ſchwefelſ. Kali. Durch mäßiges Erhitzen dieſes Salzes im Tiegel und Auflöſen in Waſſer kann ein ziemlich kieſelerdefreies Salz gewonnen werden.

Das durchs Verkohlen des Weinſteins in einem Schmelztiegel auf gewöhnliche Weiſe bereitete kohlenſaure Kali iſt mit Chlor, Kalk- und Bittererde verunreinigt. Auch bleibt eine merkliche Menge Kieſelerde zurück, wenn man die Auflöſung dieſes kohlenſ. Kalis mit überſchüſſiger Salzſäure zur Trockne verdunſtet und den Rückſtand in angeſäuertem Waſſer wieder auflöſt. Der Kalkerdegehalt rührt von dem veränderlichen Gehalte des Cremor tartari an weinſteinſaurer Kalkerde her — kohlenſaurer Kalk wird durch Digeſtion von kohlenſ. Kalilöſung gerade ſo aufgelöſt wie kohlenſ. Baryt von kohlenſ. Natrum. Namentlich wenn ſchon der größte Theil des kohlenſauren Kalis aus dem verbrannten Weinſtein ausgewaſchen worden iſt, löſt ſich der kohlenſaure Kalk daraus auf, entweder weil er ſich in einer ſchwächern Löſung von kohlenſaurem Kali beſſer auflöſt oder weil er bei längerer Digeſtion in Ätzkalk übergeht. Aus kalkreichen Pflanzenaſchen wird er als Ätzkalk ausgezogen. — Die Kieſelerde wird meiſt dem irdenen Tiegel zugeſchrieben; allein auch der im Platintiegel verkohlte Weinſtein lieferte ein etwas kieſelerdehaltiges Kali. Da auch die Verkohlung des Weinſteins in Papiertuten weder gegen Einmengung von Holzaſche noch gegen Verluſt ſchützt, endlich ein eiſerner Tiegel bei öfterm Gebrauch Unbequemlichkeiten darbietet, ſo iſt es nach Wackenroder am beſten, heſſiſche Schmelztiegel anzuwenden, die innerlich mit einem Brei aus Stärkmehl und Gummiſchleim oder einem aus ſtark geriebenem Amylum mit etwas kaltem Waſſer bereiteten Brei ausgeſtrichen ſind. Der trockne Tiegel wird zu ⅓ bis ½ mit kryſtalliſirtem gereinigten, mehrmals mit reinem kalten Waſſer abgewaſchenen und auf einem Seihe-

Digitized by Google

tuch wieder getrockneten Weinstein gefällt, bedeckt und bis zur völligen Zersetzung der Weinsteinsäure schwach geglüht — dann die erkaltete Kohle ausgeschüttet, mit ihrem 4fachen Gewicht Wasser in einer Porcellanschale oder einem blanken eisernen Kessel ½ Stunde lang bei gelinder Wärme digerirt. Die rückständige Kohle ist noch mehrmals mit heißem Wasser auszulaugen, aber diese letztern kalkreichen Auszüge am besten für sich zu behandeln. Die filtrirten Flüssigkeiten läßt man einige Tage in einer Porcellanschale absetzen, gießt klar ab, filtrirt den Rest durch Papier, dampft dann ab, löst das erhaltene weiße Salz wieder in der dreifachen Menge Wasser auf, läßt wieder einige Tage absetzen, decantirt und dampft abermals ab. Man erhält so ein Salz, welches nur unbedeutende Spuren von Chlor, Kalk, Bittererde und Kieselerde enthält.

Daß das aus rohem Weinstein durchs Verbrennen erhaltene kohlensaure Kali cyanhaltig ist, wurde bereits im 1. B. S. 88 erwähnt. Auch davon abgesehen ist diese Methode, da sie gegen andere Verunreinigungen wenig Sicherheit gewährt, nicht zu empfehlen. — Das durchs Verpuffen des Weinsteins mit Salpeter in einer bis zum Glühen erhitzten Pfanne erhaltene kohlens. Kali enthielt salpetrigsaures Kali. Glüht man jedoch die verpuffte Masse in einem hessischen Tiegel unter öfterm Umrühren mit einem Draht, bis sie fast weiß geworden ist, so läßt sich die salpetrige Säure ohne Cyanbildung vollkommen zerstören, es wird aber dadurch viel Kiesel- und Kalkerde in das Salz gebracht. Nach Berzelius soll man das Gemenge aus Salpeter und Weinstein in kleinen Antheilen in einen erhitzten eisernen Tiegel tragen — wozu Bauersachs noch ein nachfolgendes Glühen der verpufften Masse fügt. Hiebei bildet sich zwar keine salpetrige Säure, aber ziemlich viel Cyan. — Das aus Salpeter mittelst Holzkohle bereitete kohlensaure Kali (Nitrum fixum 1. B. S. 87) ist völlig weiß, aber mit viel Chlor und Kieselerde, etwas Schwefelsäure und Kalk und Spuren von salpetriger Säure und Cyan verunreinigt. — Kohlensaures Kali aus essigsaurem Kali auf die Weise bereitet, daß man das mit gereinigter Pottasche bereitete essigsaure Kali auflöst, mit essigsaurer Barytерde und essigsaurem Silberoxyd die Schwefelsäure und das Chlor ausfällt, filtrirt, die Lösung zur Trockne bringt, das so gereinigte Salz in einen glühenden eisernen oder silbernen Tiegel einträgt und die geglühte Masse auslaugt, ist mit kohlensaurer Barytерde, Kieselerde und meist aus Kalkerde verunreinigt, und überhaupt ist diese Methode schwierig und kostspielig. — Verkohlt man dagegen das aus Bleizucker mit gutem Sal tartari dargestellte essigsaure Kali in einem Platintiegel und verdampft die im Tiegel bereitete Lauge in einer Silberschale, so erhält man ein von Chlor und Schwefelsäure gänzlich, von Kalk und Kieselerde fast gänzlich freies. — Auch aus krystallisirtem neutralen weinsteinsauren Kali oder aus saurem, sauerkleesaurem Kali, da beide Salze sich durch Krystallisation reinigen lassen, läßt sich auf ähnliche Weise sehr reines kohlensaures Kali erhalten. Kohlensaures Kali aus doppelt kohlensaurem Kali erhält man durch Erhitzen des letzten Sal-

Digitized by Google

zes in einem silbernen, eisernen oder auf oben angegebene Art vorgerichteten hessischen Schmelztiegel, Auflösen des Salzes in Wasser, Filtriren und Abdampfen zur Trockne. Diese Methode ist leicht auszuführen und auch ziemlich billig. Man muß aber ein aus gutem Sal tartari bereitetes, doppeltkohlensaures Kali anwenden, denn das nur aus gereinigter Pottasche dargestellte gewöhnliche doppeltkohlensaure Kali ist nichts weniger als rein.

Hiernach scheint die oben auseinandergesetzte Bereitungsart des kohlens. Kalis aus gereinigtem Weinstein durchs Glühen desselben in einem, wie dort angegeben, vorgerichteten hessischen Schmelztiegel den Vorzug vor allen andern Methoden zu verdienen.

Kali bicarbonicum. Doppeltkohlensaures Kali. (1. B. S. 90.)

Bekanntlich nimmt das kohlensaure Kali, sowohl in trockner als in aufgelöster Form, bei der Umwandlung in Bicarbonat das zweite Atom Kohlensäure nur sehr langsam auf. Wöhler (Ann. d. Ph. u. Ch. B. 41. S. 392) hat gefunden, daß durch Vermittlung der Porosität von eingemengter Kohle die Bildung dieses Salzes außerordentlich leicht statt finde. Man verfährt auf folgende Weise: Man verkohlt rohen Weinstein in einem bedeckten Tiegel, befeuchtet die kohlige Masse schwach mit Wasser, füllt sie in ein geeignetes Gefäß und leitet Kohlensäuregas hinein. Die Absorption desselben geschieht mit solcher Heftigkeit, daß sich die Masse ganz stark erhitzt, daher man das Gefäß, um die Wiederzersetzung des gebildeten Bicarbonats zu verhüten, mit kaltem Wasser zu umgeben hat. Die Sättigung ist an der Abnahme der Temperatur zu erkennen. Die Masse wird mit der geringsten nöthigen Menge Wassers von + 30° bis 40° ausgelaugt, wo beim Erkalten der abfiltrirten Auflösung der größte Theil des Bicarbonats in schönen Krystallen anschießt.

Rose (Poggend. Ann. XXXIV S. 149) hat gefunden, daß die Bicarbonate von Kali und Natrum sowohl durch lange fortgesetztes Kochen, als auch durch Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur, wenn diese in einer kohlensäurefreien Atmosphäre geschieht, und die Verdunstung entweder hinreichend lange unterhalten oder öfter wiederholt wird, am Ende in gewöhnliche Carbonate verwandelt werden, und daß die Umstände, unter welchen ein Sesquicarbonat (1½ kohlensaures Salz) in krystallisirter Gestalt erhalten wird, nicht bekannt sind; denn wird die Lösung eines Sesquicarbonats abgedunstet, so bekommt man ein Gemenge von Sesquicarbonat mit gewöhnlichem Carbonat. Das Sesquicarbonat scheint also ein Doppelsalz von 1 At. des Carbonats mit 1 At. des Bicarbonats zu seyn, worin das Bicarbonat seine Zersetzbarkeit durch Verdunstung und Wärme beibehält, und worein die Salze durch Einwirkung von Wasser leicht geschieden werden.

Digitized by Google

Natrum carbonicum. (1. B. S. 93.)

Prückner (Journ. d. Ch. u. Ph. 7. 102) hat eine neue Fabrikationsmethode des kohlensauren Natrums aus Kochsalz beschrieben. Dieses wird in schwefelsaures Natrum verwandelt, letzteres mit Sägespähnen oder Kohlenpulver zu Schwefelnatrium geschmolzen, in Wasser aufgelöst, mit feingeriebenem Kupferoxyd, 60 Th. auf 100 Th. wasserfreies Glaubersalz, zersetzt, filtrirt, in einem eisernen Kessel eingekocht, vor dem Eintrocknen mit Kohlenpulver vermischt, und die trockne Masse zur Wegbrennung der Kohle calcinirt, wobei sich das Natrum mit Kohlensäure verbindet. Das kohlensaure Natrum wird alsdann aufgelöst und krystallisirt. Das gewonnene Schwefelkupfer wird zu schwefelsaurem Kupferoxyd geröstet, dieses ausgelaugt, das Kupfer auf Eisen niedergeschlagen (wobei der reinste Eisenvitriol als Nebenprodukt erhalten wird) und das gefällte Kupfer im Calcinirofen wieder zu Oxyd oxydirt.

Die 1. B. S. 94 beschriebene Reinigung des basisch kohlensauren Natrums durch gestörte Krystallisation gelingt den minder geübten Arbeiter öfters nicht vollkommen. Nach Jonas (Pharm. Centr. Bl. 1835. S. 733) wird 1 Theil rohes Natr. subcarbonic. cryst. in 1½ Th. kochendem Wasser aufgelöst, die Auflösung durch ein angefeuchtetes Colatorium geseiht und zur Krystallisation in einem schicklichen Gefäße, nachdem man eine Zeitlang kräftig mit einem Spatel umgerührt hat, hingestellt. Nun gibt man Acht, daß man den Zeitpunkt abpaßt, wo die ganze Masse zu coaguliren anfängt, dann wird von neuem mittelst eines Spatels umgerührt, das Gefäß aus dem kalt machenden Behälter genommen, bis sich an Krystallen nichts mehr abscheidet. Hierauf werden auf einem angefeuchteten Colatorium die Krystalle gesammelt und mit etwas Wasser abgespühlt. Man erhält so nach Abtrocknung in einer Schüssel kleine blendend weiße, öfters chemisch reine Krystalle von Natr. (sub.) carbonicum, die sich besonders zur Darstellung des Natr. carbonic. siccat. sehr eignen.

Wackenroder (Archiv der Pharm. 15. S. 176. 1838) bedient sich, um aus dem gemeinen kohlensauren Natrum ein von Glaubersalz freies Salz zu gewinnen, folgender Methode: Man löst gemeines kohlensaures Natrum in der gleichen bis doppelten Menge Wassers mit Hülfe der Wärme auf, und setzt die Auflösung einer starken Kälte von mindestens — 8° C. aus. Das Ganze oder doch fast Alles gefriert. Die gefrorne Masse thauet in einer Temperatur von + 6° bis 10° C. allmählig in der Weise auf, daß ein kohlensaures Natrum hinterbleibt, welches nur noch wenig Glaubersalz enthält und sich nach Wiederholung der Procedur bis auf kaum noch entdeckbare Spuren von Glaubersalz rein erweiset. Dieses reine kohlensaure Natrum bildet übrigens unregelmäßige blätterige Krystalle, welche jedoch noch 10 At. Wasser enthalten. Man gewinnt nach dieser Methode $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ des angewendeten gemeinen Salzes reines kohlensaures Natrum, während die Mutterlauge

Digitized by Google

nach wie vor zu den verschiedenen Zwecken, für welche eine Einmengung von Glaubersalz nichts schadet, brauchbar ist.

Natrum carbonicum acidulum. (1. Bd. S. 97.)

Hat man Gelegenheit, das Kohlensäuregas benutzen zu können, welches sich bei der Weingährung in den Branntweinbrennereien entwickelt, so läßt sich das doppelt kohlensaure Natrum nach Möhlenbrock ganz einfach auf folgende Weise darstellen: Das feingeriebene fatiscirte einfach kohlensaure Natrum trägt man ungefähr einen halben Zoll hoch in eine Papiercapsel, welche man in ein Spanfseb gesetzt hat, worauf der obere Theil des letztern mit Papier gut bedeckt wird, um das Salz vor Staub zu schützen. Da die Branntweinbrenner gewöhnlich von dem gährenden Liquidum Hefe zum Verkauf abnehmen, so wird von ihnen der Gährbottich deshalb nur zum Theil mit einem Deckel bedeckt. Auf diesen Deckel stellt man das Sieb mit dem Natrum dergestalt, daß etwa ein Drittel desselben über dem gährenden Liquidum zu stehen kommt. Sobald das Liquidum in dem Bottich ausgegohren hat, reibt man das Salz in einer Reibschale durcheinander, damit die unterste Schicht desselben die Kohlensäure leichter aufnehmen kann. Nun bringt man das Salz auf dieselbe Weise wieder mit der gährenden Masse in Berührung und wiederholt diese Operation so oft, bis alles Natrum in zweifach kohlensaures Natrum verwandelt ist, was gewöhnlich in 8 bis 14 Tagen statt findet. Übrigens gelingt diese Arbeit nur im Sommer gut, indem im Winter oder bei einer kalten Lufttemperatur die Brennereien gewöhnlich so sehr mit Wasserdämpfen angefüllt sind, daß das kohlensaure Natrum dadurch recht bald feucht wird und ganz zusammenbackt, wodurch dasselbe verhindert ist, die Kohlensäure einzusaugen.

Das anderthalb kohlensaure Natrum läßt sich nach Winkler nach folgender Bereitungsmethode krystallisirt darstellen: 100 Gran reines wasserfreies kohlensaures Natrum und 152 Gran fein geriebenes Natrumbicarbonat werden zusammen in 4 Unzen dest. Wassers aufgelöst, die Auflösung in ein hohes Glas filtrirt und auf die Flüssigkeit 4 Unzen Alkohol von 80 PC. mit der Vorsicht gegossen, daß sie sich nicht mit einander vermischen. An den Berührungsflächen beider Flüssigkeiten bilden sich auf den Wänden des Gefäßes durchsichtige, 4seitige Prismen. Der Alkohol vermischt sich allmählich mit der Salzlösung, und bei einer gewissen Verdünnung der letztern schießen zweifach kohlensaures und einfach kohlensaures Natrum an, beide aber tiefer unten als das anderthalb kohlensaure Salz.

Ferrum carbonicum. (1. Bd. S. 105.)

Das kohlensaure Eisenoxydul oxydirt sich beim Auswaschen nach Wittstein in weit geringerem Grade, wenn man es nicht blos heiß fällt, sondern

Digitized by Google

auch noch mit der Flüssigkeit ½ Stunde lang kocht, wodurch es mehr zusammengeht, dann aber durch öfteres Anrühren mit Wasser in einem mehr hohen als weiten Gefäße, Absetzen und Dekantiren von allen salzigen Theilen befreit, ehe man es aufs Colatorium bringt. Das Trocknen geschieht nach Daums Angabe in Blasen. Man hat jedoch schon mehrmals bemerkt, daß beim Ausschütten des getrockneten Präparats aus der Blase eine Dampfentwicklung und Zerfallen des Präparats zu einem braunen Pulver erfolgte. Nur als man die Blase direkt in ein Glas entleerte und dieses fest verkorkte, gelang es, das Präparat ohne merkliche Veränderung ins Standgefäß zu bekommen. Als man dieses nach einem halben Jahr öffnete, fand keine Einwirkung und keine, wenigstens keine schnelle Veränderung an der Luft statt. Es ist daher zweckmäßig, das Präparat in den Blasen zu lassen und, wie es der Gebrauch fordert, eine nach der andern zu entleeren.

Das von Becker und Clauer dargestellte Ferrum carbonicum saccharatum ist im 1. Bd. S. 782 beschrieben worden.

Plumbum carbonicum. (1. Bd. S. 103.)

In London wird Bleiweiß nach einer neuen Methode auf folgende Weise dargestellt: Kleine Stückchen Blei oder Schrote werden mit Wasser in einen Trog gebracht, der an einer horizontalen Welle hin und her bewegt wird. Durch das Übereinanderrollen werden beständig kleine Stückchen von den Bleikörnchen abgerieben, bis endlich alles in eine Masse von Bleistaub und Wasser verwandelt worden ist. Diese wird der Luft ausgesetzt, bis das Wasser verdampft ist. Das Blei oxydirt sich und wird kohlensauer auf Kosten der atmosphärischen Luft ohne Anwendung von Essig oder Wärme.

Man hat zeither (s. 1. B. S. 110) das nach der ältern Methode, durch Einwirkung von Essigdämpfen auf Blei gebildete Bleiweiß für basisch kohlensaures Blei angesehen, dagegen das durch Präcipitation aus essigsaurem Blei dargestellte für neutrales kohlensaures Bleioxyd gehalten, und die geringere Deckkraft, welche das letztere gegen das erstere besitzen soll, aus dieser verschiedenen Zusammensetzung zu erklären gesucht. Bischof (s. Journ. f. praktische Chemie 7. B. S. 172) hat mehrere Bleiweißarten des Handels, die theils nach der alten Methode, theils durch Präcipitation dargestellt worden, untersucht, und durchaus keine Bestätigung dieser Ansicht gefunden. Alle Analysen zeigen neutrales kohlensaures Bleioxyd an. — Was nun den Unterschied in der Deckkraft, welchen die Praktiker zwischen den auf verschiedene Art dargestellten Bleiweißsorten bemerkt haben wollen, so ist zuvörderst die Kraft des Vorurtheils und dann die durch die verschiedene Härte entstehende Täuschung zu berücksichtigen. Bischof legte geübten Anstreichern verschiedene Bleiweißproben vor, die theils aus metallischem Blei durch Essigdämpfe, theils durch Präcipitation mittelst Kohlensäure dargestellt worden

Digitized by Google

waren. Bald räumten sie diesen, bald jenen Proben eine größere Deckkraft ein, bald legten sie ihnen in dieser Beziehung einen gleichen Werth bei. Ein sehr hartes Bleiweiß läßt sich schwer reiben; je feiner aber die Farbe zertheilt ist, desto besser kann sie natürlich decken. Versäumt daher der Arbeiter ein anhaltendes Reiben, so bleibt die Farbe mehr oder weniger körnig und hat eine geringere Deckkraft. Die Härte und das spec. Gewicht des Bleiweißes hängen aber nicht von der Zusammensetzung ab, denn dasselbe kohlensaure Bleioxyd kann durch Beobachtung gewisser Kunstgriffe in dichterer und in lockerer Form erhalten werden. Es läßt sich aber demohnerachtet nicht läugnen, daß nicht selbst bei durchaus gleicher chemischer Zusammensetzung des Bleiweißes eine Verschiedenheit in der Deckkraft statt finden könne. Diese Verschiedenheit kann in einer mehr oder weniger krystallinischen Bildung des Bleiweißes zu suchen seyn. Dem Begriff der Deckkraft nach wird ein Bleiweiß um so weniger decken, je krystallinischer es ist. Das natürliche krystallinische kohlensaure Bleioxyd hat, zu Pulver zerrieben und mit Öl vermischt, eine weit geringere Deckkraft, als gewöhnliches Bleiweiß. Je mehr also die Art der Produktion des künstlichen Bleiweißes eine krystallinische Bildung, oder wenigstens eine Annäherung zu ihr vermuthen läßt, desto weniger ist von einem so gebildeten Bleiweiß Deckkraft zu erwarten. Langsame Bildung befördert die Krystallisation, man sollte daher denken, daß das durch Essigdämpfe dargestellte Bleiweiß krystallinischer und weniger deckend seyn müsse, als das gefällte, was aber die Praktiker verneinen. Das durch Präcipitation dargestellte Bleiweiß deckt aber um so besser, durch je reinere Kohlensäure, also je schneller es gefällt wurde; der Vorwurf schlechterer Deckkraft trifft also vielleicht nur jenes Bleiweiß, welches durch das aus brennenden Kohlen erhaltene Gas, welches höchstens 10 PC. Kohlensäure enthält, dargestellt wurde. So gewiß es ist, daß die mehr oder weniger krystallinische Beschaffenheit eines Pigments überhaupt Einfluß auf seine Deckkraft habe, so scheint doch noch ein anderer Umstand berücksichtigt werden zu müssen. Es ist nehmlich bekannt, daß manche für sich wenig durchsichtige Körper einen höhern Grad von Durchsichtigkeit erlangen, wenn sie Wasser oder andere Flüssigkeiten in sich aufnehmen. So kann man die undurchsichtigsten Stücke von Glas, Edelsteinen u. s. w. durch Eintauchen in eine Materie von gleicher Brechungskraft durchsichtig machen. Dadurch ist zu entdecken, ob ein von außen gut aussehender Edelstein nicht vielleicht innwendig rissig ist; man braucht ihn nur in Sassafras-Öl oder in ein ähnliches zu tauchen, wo man in dem alsdann fast ganz durchsichtig gewordenen Stein alle Risse u. s. w. bemerkt. Das undurchsichtigste Papier erlangt bekanntlich einen gewissen Grad von Durchsichtigkeit, wenn man es in Öl tränkt. Der Hydrophan erlangt durch Aufnahme von Wasser oder andern Flüssigkeiten einen höhern Grad von Durchsichtigkeit. Digerirt man ihn in geschmolzenem Wachs, so ist seine Durchsichtigkeit, so lange er heiß ist, schöner, als wenn er blos Wasser in sich aufgenommen hat. Dies rührt ohne Zweifel davon her, daß das Wachs die Lichtstrahlen mehr bricht, als das Wasser, und also

Digitized by Google

in dieser Hinsicht der Materie des Hydrophans näher steht als das Wasser. Diese Thatsachen werfen ein großes Licht auf die Deckkraft der Pigmente. Ein feines Pulver einer undurchsichtigen Substanz läßt eine Fläche, welche man so dünn als möglich damit bedeckt, nicht durchscheinen; reibt man es aber mit einer Flüssigkeit an und bestreicht die Fläche mit dieser Farbe, so scheint die Fläche in den meisten Fällen mehr oder weniger durch. Die Deckkraft des Pulvers ist also im trocknen Zustande größer, als in seiner Vermengung mit der Flüssigkeit. Ist die Flüssigkeit von der Art, daß sie sich nach dem Anstrich vollkommen verflüchtigt, so zeigt sich die Fläche wieder ganz bedeckt, indem der trockne Überzug des Pulvers zurückbleibt. So verhält sich Kalkmilch, Kreide mit Leimwasser u. s. f., diese Anstriche lassen im nassen Zustande die Flächen völlig durchscheinen, so daß es beinahe scheint, als wenn die damit bestrichenen Stellen mit bloßem Wasser überzogen wären. Anders verhält sichs, wenn Pigmente mit Flüssigkeiten abgerieben werden, die sich beim Trocknen nicht verflüchtigen. Wird ein Pigment mit einem trocknenden Öl abgerieben und damit eine Fläche bestrichen, so verflüchtigt sich das Öl nicht, sondern es trocknet zu einer durchsichtigen und gelben Substanz ein. Es bleibt daher ein Überzug zurück, der aus dem Pigment, gemengt mit einem durchsichtigen festen Körper, besteht, und dieser kann, wenn er dieselbe Brechungskraft, wie das Pigment besitzt, dessen Undurchsichtigkeit mehr oder weniger vermindern, gerade so, wie es das Öl in dem damit getränkten Papier thut. Daraus erklärt es sich, wie Kreide, Schwerspath, Gyps und andere ähnliche weiße Pigmente, als Wasserfarben aufgetragen, sehr gut decken, während sie als Ölfarben, da sie mit dem eingetrockneten Öl gleiche Brechungskraft haben, eine sehr schlechte Deckkraft besitzen. Es ist klar, daß andere Flüssigkeiten, welche sich, wie das Wasser, vollständig verflüchtigen, ebenso gut zum Anstrich jener Pigmente dienen können. Man kann also diese Pigmente ebenso gut mit Alkohol oder ätherischen Ölen abreiben, und der Anstrich ist nach dem Trocknen ebenso deckend, wie beim Wasser. Unter allen weißen Pigmenten gibt es keines, welches als Ölfarbe eine so große Deckkraft besäße, wie das kohlensaure Bleioxyd. Es deckt sogleich beim Anstrich, wie nach dem Trocknen, ohne daß dadurch die Deckkraft, wie bei jenen Wasserfarben, zuzunehmen scheint. Das kohlensaure Bleioxyd muß also, abgesehen von seiner, durch eine größere oder geringere krystallinische Beschaffenheit herbeigeführten geringern oder größern Deckkraft, unter allen weißen Pigmenten durch die fetten Öle am wenigsten von seiner Undurchsichtigkeit verlieren. Zwischen der Brechungskraft des kohlensauren Bleioxyds und der des Leinöls, womit es in der Regel abgerieben wird, müßte also eine große Differenz statt finden. Daß überhaupt die Bleioxyde eine große Brechungskraft besitzen, zeigt das chromsaure Bleioxyd, welches die größte Brechungskraft unter allen bis jetzt untersuchten Substanzen besitzt. Das chromsaure Bleioxyd ist aber auch bekanntlich eine ausgezeichnet deckende Malerfarbe. Nächst ihm geht das kohlensaure und schwefelsaure Bleioxyd allen übrigen Salzen voran. Die Öle haben eine viel geringere Brechungs-

Digitized by Google

kraft; der Kalkspath kommt aber in seiner Brechungskraft nahe mit den Ölen überein. Das Bleiweiß, selbst das durch Essigdämpfe bereitete, hält, wenn es nicht vollkommen ausgewaschen worden ist, etwas essigsaures Bleioxyd; denn es ist bekannt, daß sich hierbei neben dem kohlensauren Bleioxyde stets essigsaures bildet. Es kann 0,5 PC. und noch mehr in dem käuflichen Bleiweiß betragen.

Nach Wackenroder (Archiv. der Pharmacie 15. B. S. 187) enthält das kohlensaure Bleioxyd, welches als Nebenprodukt bei Zersetzung des Bleizuckers durch kohlensaure Alkalien abfällt, etwas mehr basisches essigsaures Bleioxyd, als das gewöhnliche Bleiweiß, insofern es beim Erhitzen in der Glasröhre nicht blos schmutziggelb oder graulich, sondern dunkelgrau wird. Dieser geringfügige Unterschied verschwindet aber, wenn man dasselbe mit Wasser digerirt, dem ganz wenig kohlensaures Kali beigefügt worden ist. Der diesem Bleiweiß gemachte Vorwurf der Untauglichkeit zur Bereitung des Empl. Cerussae ist gewiß nur dann gegründet, wenn der Niederschlag unvollständig von kohlensaurem oder essigsaurem Kali befreit worden ist, obgleich das Auswaschen desselben gar keine Schwierigkeit macht.

Acidum citricum (1. B. S. 111.)

In der bei der trocknen Destillation der Zitronensäure erhaltenen Flüssigkeit befinden sich zwei verschiedene Brenzsäuren aufgelöst, die daraus durch Verdunsten der Flüssigkeit krystallisirt dargestellt werden können. Zuerst krystallisirt die von Dumas näher erkannte Brenzzitronensäure in weißen Krystallen, und aus der von derselben zurückbleibenden Mutterlauge wird dann die Para-Brenzzitronensäure in rhomboidalen Tafeln krystallisirt gewonnen. Durch öfteres Auflösen und Umkrystallisiren werden beide Säuren gereinigt. Die Brenzzitronensäure schmilzt in der Wärme und verflüchtigt sich auf einer heißen Unterlage in weißen, stechenden Dämpfen. Sie löst sich in 3 Theilen Wasser; aus der kochenden Lösung krystallisirt sie beim Erkalten. Mit den Salzbasen bildet die Brenzzitronensäure krystallisirbare, meistens in Wasser und Alkohol lösliche Salze.

Die Para-Brenzzitronensäure ist farb- und geruchlos, schmeckt stark sauer, erfordert bei 10° 17 Theile und bei 20° 12 Theile Wasser zur Auflösung. Sie ist auch in Alkohol und Äther löslich und verflüchtigt sich in der Wärme unzersetzt in weißen Dämpfen.

Lassaigne erhielt bei der trocknen Destillation der Zitronensäure eine sauer-wässerige Flüssigkeit und ein schweres Öl; aus beiden läßt sich Brenzzitronensäure darstellen. Boullay fand, daß sich dabei auch eine spirituöse Flüssigkeit entwickelt. Nach Robiquet (s. Ann. d. Chim. et de Ph. LXV. 65) entwickelt sich bei der trocknen Destillation der Zitronensäure zunächst Kohlenoxydgas und Kohlensäure, dann eine sehr saure, angenehm riechende wässerige Flüssigkeit, eine ölige Substanz, eine Art Naphtha und eine feste

Digitized by Google

bituminöse Materie bleibt im Rückstande. Destillirt man die erhaltene wässerige Flüssigkeit bei mäßiger Wärme, so geht ein farbloses, nach Essignaphtha riechendes Destillat über, welches bitter schmeckt und wenig sauer ist. Sättigt man die freie Säure durch etwas Kalkhydrat und rectifizirt dann über Chlorcalcium bei erkälteter Vorlage im Wasserbade, wobei man jedoch die anfängliche Vermischung des Chlorcalciums mit der Flüssigkeit in der Kälte vornimmt, so wird in der mit Eis abgekühlten Vorlage ein ätherartiges, bitter schmeckendes, der Essignaphtha ähnlich riechendes Destillat erhalten, das sich entzünden läßt, und dessen Kochpunkt nach nochmaliger Rectifikation über Ätzkali und Chlorcalcium constant auf 58—59 und das spez. Gewicht auf 0,7975 bei 13° bleibt. Es ist aus 6 At. Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzt, hat also gleiche Zusammensetzung wie das Aceton. — Die ölige Substanz enthält 2 verschiedene Produkte; das eine ist bei 100° flüchtig, krystallisirbar und angenehm sauer; das Andere ist bei derselben Temperatur fix, hat einen kaustischen Geschmack und die Charactere eines ätherischen Öls. Letzteres geht aber durch Aufnahme von Wasser in ersteres, in die krystallisirbare Substanz, über und ist wasserfreie Brenzzitronensäure. Die Brenzzitronensäure gehört also zu den wenigen Beispielen von organischen Säuren, die durch Erwärmung ohne Zersetzung ihr Wasser verlieren und es von selbst wieder aufnehmen.

Acidum formicium. (1. B. S. 116.)

Die Ameisensäure, deren Bildung und Vorkommen im 1. B. S. 116 angezeigt worden ist, entsteht ferner durch indirecte Verbindung von Kohlenoxyd und Wasser, z. B. bei der Zersetzung des Chlorals (2. B. S. 80) durch Alkalien, so wie neben Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser als Produkt der trocknen Destillation verwitterter Sauerkleesäure. Dann liefern beinahe alle vegetabilischen Körper, wenn sie mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd, manche auch mit verdünnter Salpetersäure destillirt werden, als Oxydationsprodukte Kohlensäure, Ameisensäure und zuweilen auch Essigsäure.

Um das Hydrat der Ameisensäure (möglichst concentrirte Säure) darzustellen, muß man sich, auf die am angeführten Ort angegebene Weise, ameisensaures Bleioxyd verschaffen, welches man fein zerreibt und in der Wärme oder über Schwefelsäure sorgfältig trocknet. Man bringt dieses Salz in eine tubulirte Retorte oder in eine lange, 4 bis 6 Linien weite Glasröhre, deren eines Ende zu einer langen dünnen Röhre ausgezogen, nach abwärts gebogen und in eine kleine Vorlage eingepaßt ist; man leitet nun durch geschmolzenes Chlorcalcium getrocknete Schwefelwasserstoffsäure darüber, bis die Zersetzung des Bleisalzes vollendet ist. Es entsteht Schwefelblei und Ameisensäurehydrat; durch gelinde Wärme wird die Säure in die Vorlage übergetrieben, und durch einmaliges Aufkochen von aller Schwefelwasserstoffsäure befreit.

Digitized by Google

Das Ameisensäurehydrat ist eine farblose, wasserhelle, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von äußerst durchdringendem Geruch; es krystallisirt bei −1° äußerst leicht in breiten, glänzenden Blättern; die Krystalle schmelzen bei + 1°; ihr specif. Gewicht ist 1,2353 bei 12°, ihr Siedpunkt bei + 98,56. Es ist bemerkenswerth, daß das Hydrat der Ameisensäure denselben Sied- und Gefrierpunkt wie reines Wasser besitzt. Wenn man sie zum Sieden erhitzt, so läßt sich ihr Dampf entzünden; er brennt mit blauer Flamme, ähnlich wie Alkohol. — Diese Säure ist eine der ätzendsten Substanzen. Bringt man einen Tropfen davon auf eine weiche Stelle der Haut, so verursacht er unträgliche Schmerzen, die Stelle schwillt an, der Fleck wird weiß, zieht sich zusammen, es entsteht eine schmerzhafte, eiternde Wunde, genau, wie wenn die Stelle mit einem glühenden Eisen berührt worden wäre. Sie mischt sich mit Wasser ohne Erwärmung, wobei ihr spec. Gewicht abnimmt; mit Alkohol erwärmt, entsteht eine reichliche Menge Ameisennaphtha.

Verdünnte Ameisensäure kann man sich vortheilhaft verschaffen, wenn man 1 Th. Amylum mit 4 Th. sehr fein gepulvertem Braunstein und 4 Th. Wasser in einer Destillirblase vermengt, alsdann 4 Th. Vitriolöl nach und nach unter beständigem Umrühren einträgt, und durch einige Hände voll Stroh, das man unter der Blase verbrennt, die Temperatur bis zu dem Punkte steigert, wo die Mischung anfängt, sich aufzublähen und in die Höhe zu steigen. Jetzt wird der Helm aufgesetzt und so lange destillirt, bis 4½ Theil Flüssigkeit übergegangen sind. Die erhaltene Säure besitzt ein spec. Gew. von 1,025 und 1 Unze derselben sättigt 51 Gran kohlensaures Natrum.

Zur Darstellung der Säure im Kleinen (in Retorten) muß die Menge des Wassers, um das Übersteigen zu verhüten, vermindert werden; am zweckmäßigsten ist folgendes Verhältniß: 10 Theile Stärke, 37 Manganhyperoxyd, 30 Th. Vitriolöl und 30 Th. Wasser, wonach man 3,35 Th. Ameisensäure von 1,042 spec. Gewicht erhält, von welcher 100 Th. durch 15 Th. kohlensaures Natrum gesättigt werden. Die Retorte muß wenigstens 10mal das Volum der Mischung fassen können.

Die nach einer dieser Methoden erhaltene Ameisensäure ist gelblich gefärbt und durch eine weiße Substanz milchig getrübt, enthält auch oft schweflige Säure, auch Kupfer und Zinn, wenn sie in einer Destillirblase bereitet worden ist. Zur Reinigung sättigt man die Säure mit kohlensaurer Kalkerde, setzt etwas überschüssige Kalkmilch hinzu, um den sauren schwefligsauren Kalk zu zerlegen, filtrirt und dampft den reinen ameisensauren Kalk bis zur Trockne ab. 10 Theile des letztern werden sodann mit 8 Th. Vitriolöl, das mit 4 Th. Wasser verdünnt ist, der Destillation unterworfen. Man erhält 9 Th. concentrirte Ameisensäure von 1,075. Die Destillation geht ruhig ohne Aufblähen und Stoßen vor sich. Die stärkste Ameisensäure, welche sich auf diesem Wege gewinnen läßt, wird durch Destillation in einem Chlorcalciumbade von 18 Th. feingeriebenem ameisensaurem Bleioxyd, 6 Th. Vitriolöl und 1 Th. Wasser erhalten. Die Säure enthält 2 At. Wasser; sie siedet bei 106°, gefriert noch nicht bei — 15, ihr spec. Gew. ist 1,1104;

Digitized by Google

sie ist eben so corrosiv, wie das erste Hydrat; ihr Dampf läßt sich ebenfalls entzünden.

Die Entstehung der Ameisensäure durch Destillation von organischen Körpern mit Braunstein und Vitriolöl läßt sich aus der Zusammensetzung derselben leicht erklären. Zucker und Stärke lassen sich betrachten als Verbindungen von Kohlenstoff, Ameisensäure als eine Verbindung von Kohlenoxyd mit Wasser. Der Braunstein veranlaßt also bei Gegenwart von Schwefelsäure die Entstehung der Ameisensäure und Kohlensäure, indem er Sauerstoff an den Kohlenstoff dieser vegetabilischen Substanzen abgibt; man erhält als Rückstand schwefelsaures Manganoxydul. Es ist nun Folgendes zu beachten. Alle organischen Körper, in denen Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniß wie im Wasser vorhanden sind, liefern unter diesen Umständen eine überwiegende Menge Ameisensäure, ferner Kohlensäure und keine Essigsäure; alle diejenigen, welche mehr Wasserstoff enthalten, liefern gleichzeitig Essigsäure und nur Spuren von Kohlensäure, z. B. Alkohol; alle andern, die ein größeres Verhältniß Sauerstoff enthalten, geben eine überwiegende Menge Kohlensäure, keine Essigsäure und wenig Ameisensäure, wie z. B. Weinsäure, Schleimsäure ꝛc. Essigsäure, in welcher Wasserstoff und Sauerstoff enthalten sind, wie im Wasser, wird zwar beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure nicht in Ameisensäure verwandelt; allein mit Jod- und Überjodsäure erwärmt, gibt sie eine reichliche Menge Ameisensäure (Handwörterbuch von Liebig und Poggendorf 1. B. S. 296).

Emmet, Prof. in Virginien (s. Archiv der Pharmac. 13. B. S. 157. 1838) sucht zu zeigen, daß die Entstehung der Ameisensäure aus Zucker, Stärke ꝛc. nicht auf der theilweisen Abgabe des Sauerstoffs des Braunsteins an diese Substanzen beruhe, sondern daß die Gegenwart des Braunsteins nicht nur unnöthig, sondern auch schädlich sey, da durch denselben, so wie durch alle Peroxyde, auch Ameisensäure zersetzt, und dadurch Kohlensäure entwickelt werde. Die Ameisensäure läßt sich mit allen Substanzen darstellen, die durch Schwefelsäure rasch geschwärzt werden. Sie erscheint selten vor der Verkohlung, und nur wenn die Schwefelsäure eine starke Anziehung für Wasser besitzt. Der Proceß zur künstlichen Darstellung der Ameisensäure ist den Operationen analog, durch welche Baumwolle, holzige Materie u. s. w. in Gummi, Gummi oder Stärkmehl in Zucker, und Alkohol in Äther oder ölbildendes Gas verwandelt wird, sofern es die Integrität der Schwefelsäure betrifft; in anderer Beziehung, namentlich in dem reichlichen Absatz von Kohlenstoff, vor dem Entweichen der Ameisensäure, hat der Vorgang mehr Ähnlichkeit mit dem, wobei Alkohol auf einmal in Kohlenstoff und ölbildendes Gas zerlegt wird. Die Ähnlichkeit ist noch größer, wenn man, wie es wahrscheinlich ist, annehmen darf, daß die Wirkung der Schwefelsäure darin besteht, Wasser oder dessen Elemente aus der organischen Substanz abzuscheiden, welche die Ameisensäure gibt. Die Schwefelsäure kann auch durch Phosphorsäure und Zinnchlorid vertreten werden, obwohl dieses in praktischer Hinsicht nicht vortheilhaft ist. Die organischen Stoffe,

Digitized by Google

z. B. Zucker, Stärke ꝛc. würden demnach unter Einfluß starker Schwefelsäure daſſelbe allgemeine Verhältniß zur Ameiſenſäure beſitzen, und die letzte zum Kohlenoxyd, was der Alkohol zum Äther und dieſer zum ölbildenden Gas beſitzt.

Bei der Darſtellung der Ameiſenſäure nach Döbereiner (ſ. 1. B. S. 118) ſo wie bei dem Verfahren, ſolche ohne Anwendung von Braunſtein zu erzielen, bildet ſich vor der Verkohlung ſtets eine bemerkliche Menge eines flüchtigen Öls, welches, wenn die Schwefelſäure ſo verdünnt iſt, daß die Miſchung bei der Siedhitze nicht verkohlt wird, bei der Deſtillation übergeht. Sobald aber die Materie ſchwarz wird, hört ſeine Bildung auf, und wenn man ſogleich die Schwefelſäure nur zur Hälfte verdünnt anwendet, ſo erſcheint es gar nicht, ſondern ſtatt deſſen ſtarke Ameiſenſäure, ohne fremden Geruch und faſt farblos. Dieſes Öl ertheilt der Säure ein zimmtartiges Arom und einen bittermandelartigen Geſchmack.

Das Verfahren, welches Enkmet als das angemeſſenſte zur Darſtellung einer ſtarken Ameiſenſäure empfiehlt, iſt folgendes: Man miſche in einer tubulirten Glasretorte gleiche Maaße Vitriolöl, Waſſer und reinen Rocken (oder zerquetſchten Mais), erhitze bis zum Sieden, und ſobald die Maſſe durch und durch ſchwarz geworden iſt, ſetze man noch eine Maas Waſſer zu und deſtillirt eine Maas Ameiſenſäure über.

Göbel (Journ. f. prakt. Chemie V. 470) empfiehlt das ameiſenſaure Natrum als beſtes Reductionsmittel, ſowohl der Oxyde, als auch der Schwefelmetalle und Salze, bei gerichtlichen microchemiſchen Unterſuchungen auf metalliſche Gifte, zu welchem Zweck es mit dem zu prüfenden Körper vermiſcht, und damit in einer gewöhnlichen kleinen Röhre in der Flamme einer Lampe erhitzt wird.

Acidum gallicum (1. B. S. 120.)

Durch Behandlung der Gallusſäure mit Schwefelſäure erhielt Robiquet (Journ. d. Chim. med. Août 1836. S. 401) eine rothe, der Ellagſäure iſomeriſche, aber ſich in vielen Stücken anders verhaltende unlösliche Säure. — Bekanntlich halten ſich die Verbindungen der Gallusſäure mit den Alkalien nur bei völligem Ausſchluß des Sauerſtoffs unverändert. Durchs Zuſammenbringen von waſſerfreier Gallusſäure mit waſſerfreiem Ammoniakgas erhält man jedoch eine Verbindung, welche ohne Veränderung in heißem und kaltem Waſſer ſich löſen, einige Zeit gelöſt bleiben, kryſtalliſiren und Kryſtallwaſſer zurückhalten, auch an der Luft unverändert bleiben kann. Dieß iſt aber nur mit dem ſauren Salz der Fall, denn das völlig mit Ammoniak geſättigte Salz zerſetzt ſich bald. — Erhitzt man Gallusſäure in einer wäſſerigen Chlorcalciumlöſung, ſo fängt noch lange vor 15° (bei welcher Hitze ſich die Gallusſäure, für ſich erhitzt, zu zerſetzen anfängt) die Kohlenſäureentwicklung an, und es entſteht eine Verbindung, welche ſich weder mit Ellagſäure noch mit Brenzgallusſäure identifiziren läßt, ſondern aus Gallus-

Digitized by Google

säure und Chlorcalcium zu bestehen scheint, bei weiterer, trockner Erhitzung aber Brenzgallussäure liefert.

Nach Pelouze entsteht bekanntlich die Gallussäure aus dem Gerbstoff unter Zutritt der Luft dadurch, daß durch den Sauerstoff der Luft ein Theil des Kohlenstoffs aus dem Gerbstoff als Kohlensäure geschieden wird. Robiquet erinnert aber, daß manche Pflanzenstoffe, die sehr wenig Gerbstoff enthalten, ziemlich viel Gallussäure liefern (z. B. die Mangokörner), so wie auch, daß sich aus Galläpfelmaceraten in verschlossenen Gefäßen ohne Luftzutritt und ohne Gasentwicklung eben so viel Gallussäure, und zwar durch Farbestoff weniger verunreinigt, bildet, als bei Zutritt der Luft. Es geht nun zwar daraus keineswegs hervor, daß die Gallussäure nicht aus Gerbstoff entstehe, aber doch, daß diese Umwandlung eine weit langsamere und vielleicht innerlich andere sey, als man glaubt. — Reiner Gerbstoff hatte sich unter den günstigsten Umständen selbst nach 8 Monaten erst zur Hälfte in Gallussäure verwandelt, dagegen bei Galläpfeln, selbst ganzen, die Umwandlung in einem Monat vollendet ist, wobei man jedoch nur die Hälfte von dem Gewicht des consumirten Gerbstoffs an Gallussäure erhält, während doch der Theorie nach der Verlust nur 10 PC. betragen sollte. Daß dieser große Verlust nicht von theilweiser Zersetzung der gebildeten Gallussäure herrührt, ergibt sich aus mehreren Beobachtungen. — Ein Galläpfelmacerat geht übrigens weit schneller in Gallussäure über als Gerbstofflösung, auch erfolgt beim ersteren ohne Zutritt der Luft diese Verwandlung. Da aber Pelouze die Bildung der Gallussäure aus dem Gerbstoff durch Sauerstoff überzeugend dargethan hat, so scheint es, als ob die übrigen Bestandtheile der Galläpfel eine hefenartige Wirkung ausüben. Daß die Schwierigkeit, reinen Gerbstoff in Gallussäure zu verwandeln, nicht von einer Veränderung des Gerbstoffs durch die Ätherbehandlung abhängt, geht daraus hervor, daß auch ein sehr concentrirter kalter wässeriger Auszug der Galläpfel, welcher fast nur Gerbstoff enthielt, sich ebenfalls, selbst nach Verdünnung, auf unbestimmte Zeit hin unverändert erhielt. Erschöpfte man Galläpfel nach einander mit gleichen Wassermengen, so lieferte derjenige Auszug, welcher noch ziemlich viel Gerbstoff, aber dabei auch viel von dem (nach Pelouze sehr geschwind schimmelnden, aber dabei keine Gallussäure liefernden) Schleime der Galläpfel enthielt, die meiste Gallussäure. Hieraus erklärt sich die Beobachtung, daß ein Galläpfelauszug in hermetisch verschlossenen Gefäßen keine Veränderung erlitt; ohne Zweifel war er nicht mit der gehörigen Menge Wasser bereitet worden, so daß er bloß den Gerbstoff, nicht aber den Schleim, aufgelöst enthielt. Daß die Gallussäure nicht in den Galläpfeln präexistirt, wenigstens nur in höchst geringer Menge, beweisen die Versuche von Pelouze über die Ätherbehandlung der Galläpfel hinreichend. Er hat die verschiedenartigsten Sorten Galläpfel mit Äther und mit Wasser behandelt; im ersten Fall enthielt der Auszug nie mehr als Spuren, im letztern allemal viel Gallussäure, die Luft mochte Zutritt haben oder nicht.

Digitized by Google

Acidum hydrothionicum. (1. B. S. 124.)

Schwefelwasserstoff in flüssiger Gestalt kann nach Kamp und Liebig durch Einschließen trocknen Wasserstoffsupersulphürs in einer Röhre erhalten werden, wo sich nach und nach Schwefel in Krystallen absetzt und gewöhnliches Schwefelwasserstoffgas sich zur Flüssigkeit condensirt. Auch verdichtet sich Schwefelwasserstoffgas bei — 10 und einem Druck von 17 Atmosphären zur tropfbaren Flüssigkeit.

Aus Buchners Versuchen (s. Repert. XI. S. 19) geht hervor, daß der Schwefelwasserstoff fähig ist, zersetzend auf die einfachen wie auf die doppeltkohlensauren Verbindungen der Alkalien und Erden, wenn sie in Wasser aufgelöst, oder darin vertheilt sind, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie bei der Kochhitze des Wassers einzuwirken, und daß diese Zersetzung sogar eine vollständige seyn kann, wenn die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs andauernd geschieht. Es bildet sich hiebei zuerst ein Sulfhydrat, welches beim Erwärmen an der Luft sehr bald in ein Hyposulphit übergeht. Die Kohlensäure kann aber auch bei ihrer Einwirkung auf Auflösungen von Sulfhydraten dieselben zersetzen, und zwar leichter und schneller, als die Schwefelwasserstoffsäure die Carbonate. Geschieht diese Zersetzung an der Luft und in der Wärme, so verwandelt sich dabei ein Theil des Sulfhydrats in ein Hyposulphit. Wirken Kohlensäure und Schwefelwasserstoffsäure gleichzeitig auf Basen ein, so theilen sich beide nach dem Grade ihrer respectiven Verwandtschaft unter dieselben. Endlich zerlegt die Schwefelwasserstoffsäure außer den Carbonaten auch noch mehrere andere Sauerstoffsalze theilweise, hat aber auf Haloidsalze keine Wirkung.

Acidum malicum. (1. B. S. 134.)

Nach Liebig (s. Handwörterbuch der Chemie 1. Hft. S. 98) gibt die leichte Krystallisirbarkeit des sauren äpfelsauren Ammoniaks auch ein gutes Mittel an die Hand, sich reine und ganz farblose Äpfelsäure zu verschaffen. Man zerlegt zu diesem Behuf das aus dem Safte niedergeschlagene und wohl ausgewaschene äpfelsaure Bleioxyd durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt und theilt die Flüssigkeit in 2 Theile; die eine Hälfte sättigt man vollständig mit reinem oder kohlensaurem Ammoniak, gießt nachher wieder die andere Hälfte hinzu und dampft zur Krystallisation ab. Man erhält große regelmäßige Krystalle von saurem äpfelsauren Ammoniak, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren sich ganz rein und farblos erhalten lassen. Man schlägt dieses reine Salz mit essigsaurem Bleioxyd nieder und zerlegt das erhaltene blendendweiße äpfelsaure Bleioxyd mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoffsäure.

Winkler (Jahrbuch der Pharmacie 1. S. 13) hat zur Darstellung der Äpfelsäure ein einfacheres Verfahren angegeben. Man soll die reifen Vogelbeeren in einem hölzernen Gefäße mittelst eines hölzernen Stempels zer-

Digitized by Google

quetschen, den Saft in einer zinnernen oder hölzernen Presse auspressen, in einem zinnernen Kessel aufkochen und durch ein dichtes wollenes Colatorium gießen. Der sehr sauer reagirende Saft erscheint jetzt völlig klar, blaßroth gefärbt und wird nun mit so viel Ammoniakflüssigkeit versetzt, daß die Säure nur noch wenig vorwaltet. Die Flüssigkeit nimmt dadurch eine blaurothe Farbe an und erscheint etwas trübe. Man setzt nun zu 72 Th. des geklärten Safts 1 Th. in Wasser gelöstes neutr. essigsaures Bleioxyd, trennt nach einigen Stunden den ausgeschiedenen flockig-pulverigen, hellgraublauen Niederschlag, welcher ein Gemenge von weinsaurem und zitronensaurem Bleioxyd und der Verbindung von Bleioxyd mit Farbstoff ist, durchs Filter und versetzt hierauf die filtrirte Flüssigkeit unter Umrühren so lange mit kleinen Portionen einer concentrirten Auflösung von Bleisalpeter, bis eine von dem entstehenden Niederschlag abfiltrirte Probe durch denselben nur noch schwach getrübt wird. Der graulichweiße, oft auch schon ganz weiße, Niederschlag, unreines äpfelsaures Blei, wird, nachdem es krystallinisch geworden ist, auf einem Filter gesammelt, sorgfältig mit dest. Wasser ausgewaschen, an der Luft getrocknet, fein zerrieben, in der 6—8fachen Gewichtsmenge destillirten Wassers suspendirt und so lange Schwefelwasserstoffgas in die Mischung geleitet, als dasselbe noch aufgenommen wird, wobei man das Gemisch zur Beförderung der Schwefelwasserstoffaufnahme so oft als möglich umschütteln muß, indem nur dadurch eine vollständige Zersetzung des Salzes erreicht werden kann. Man trennt hierauf die kaum noch gefärbte Auflösung der Äpfelsäure von dem gebildeten Schwefelblei durchs Filter, erhitzt dieselbe bis zur vollständigen Verflüchtigung der Schwefelwasserstoffsäure im Wasserbade, neutralisirt die Säure mit Ammoniakflüssigkeit und digerirt die kaum noch bemerkbar gefärbte Flüssigkeit mit durch Salzsäure gereinigter Thierkohle. Das Filtrat, welches jetzt farbloses äpfelsaures Ammoniak enthält, wird durch Bleisalpeterlösung zersetzt; das blendend weiße äpfelsaure Bleioxyd, nachdem es krystallinisch geworden ist, sorgfältig ausgewaschen, in der 3—4fachen Gewichtsmenge destill. Wassers vertheilt und durch Schwefelwasserstoff vollständig zersetzt. Das Filtrat enthält jetzt, sobald die dabei befindliche Schwefelwasserstoffsäure durchs Erhitzen entfernt ist, ganz reine Äpfelsäure, welche durch vorsichtiges Abdampfen im Wasserbade und zuletzt in ganz gelinder Wärme krystallisirt erhalten wird. Die Krystallisation der ganz reinen Äpfelsäure erfolgt leicht und zwar krystallisirt sie in kleinen, ziemlich harten, glasglänzenden, aus feinen vierseitigen kurzen Säulchen bestehenden, sternförmigen Krystallpartheien, die sich zuletzt zu einer gleichförmigen krystallinischen Masse vereinigen. Mit Ammoniak übersättigt, erleidet die reine Säure durchaus keine Färbung.

Über die Eigenschaften und das Verhalten der Äpfelsäure ist noch folgendes zu erwähnen. An feuchter Luft zerfließt die krystallisirte Äpfelsäure (Äpfelsäurehydrat) und ihre Auflösung zersetzt sich in verschlossenen Gefäßen, unter Bildung einer schleimigen Masse; sie reduzirt Goldsalze, entwickelt mit Vitriolöl Kohlenoxyd und Essigsäure und scheint durch Kochen mit Alkohol eine Veränderung zu erleiden. Bei 120° verliert die krystallisirte Säure ihr

Digitized by Google

Hydratwasser, und durch Einfluß der Wärme erleidet sie eine merkwürdige Veränderung. Bei raschem und starkem Erhitzen hinterläßt sie Kohle und liefert Essigsäure und brenzliche Produkte. Wenn sie aber in einem Ölbade einer Temperatur ausgesetzt wird, welche 200° nicht übersteigt, so zerlegt sie sich gänzlich in Wasser und in 2 neue Säuren, in Equisetsäure und in Fumarsäure, welche beide flüchtig sind und auch schon in der Natur gebildet angetroffen werden. Bei 83° schmilzt die Äpfelsäure und bei 150° fängt die Zersetzung an. Bei 176° bilden sich beide genannten Säuren in gleichem Verhältniß. Die Equisetsäure, als die flüchtigere, nimmt den obern Theil, die Fumarsäure den Boden des Destillirgefäßes ein. Erhitzt man die Äpfelsäure sehr rasch auf 200°, so bildet sich Equisetsäure in größter Menge, und erhöht man die Temperatur nicht über 150°, so erhält man beinahe nur Fumarsäure; neben beiden aber unter allen Umständen erhält man Wasser. Schon früher wurden bei der trocknen Destillation der Äpfelsäure (wie im 1. B. S. 134 erwähnt worden ist) krystallisirbare Produkte erhalten, die aber ihrer Natur nach nicht erkannt, sondern für brenzliche Äpfelsäure gehalten wurden.

Mit den Basen gibt die Äpfelsäure die äpfelsauren Salze, welche entweder direct durch Verbindung der wässerigen Säure mit der entsprechenden Base, oder durch Zersetzung schwefelsaurer Salze vermittelst aufgelösten äpfelsauren Baryts dargestellt werden können. Die Verbindungen der Äpfelsäure mit Basen enthalten entweder wasserfreie Äpfelsäure oder Äpfelsäurehydrat. Enthalten sie außerdem noch Krystallwasser, so kann dieses bei 100° entfernt werden. Das Hydratwasser der Säure in den Salzen wird erst durch höhere Temperatur abgeschieden, nur die äpfelsaure Bittererde und die sauren Salze (die Äpfelsäure bildet nemlich auch saure und basische Salze) können nicht wasserfrei erhalten werden. Die neutralen und sauren Salze sind meistens in Wasser löslich; die unlöslichen werden sehr leicht durch Salpetersäure aufgelöst. — Bei der wechselseitigen Zersetzung auflöslicher äpfelsaurer Salze mit andern Salzen fällt häufig mit dem unauflöslichen Salz, was sich bildet, eine Portion des zugesetzten Salzes oder seiner Basis nieder, so daß der Niederschlag häufig eine Doppelverbindung enthält. Sie verhalten sich gegen Kali, Natrum, Ammoniak, wie die weinsteinsauren Salze, indem diese Basen mit den äpfelsauren Salzen, welche durch schwere Metalloxyde gebildet sind, im Wasser auflösliche Doppelverbindungen erzeugen; die Gegenwart von Äpfelsäure in einer Flüssigkeit, die Eisenoxyd oder Kupferoxyd enthält, verhindert z. B. die Fällung der letztern durch Alkalien.

Die neutralen Kali- und Natrumsalze sind nicht krystallisationsfähig, sondern zerfließen an der Luft; die sauren Salze dieser Basen lassen sich dagegen in Krystallen darstellen.

Nach ihrer Zusammensetzung ist die Äpfelsäure (s. 1. B. S. 134) isomerisch mit der Zitronensäure, wenigstens hat das äpfelsaure Silberoxyd mit dem zitronensauren Silberoxyd gleiche Zusammensetzung. Diese beiden Säuren verhalten sich demnach, was die Zusammensetzung betrifft, zu einander, wie die Traubensäure und Weinsäure. Übrigens konnte bis jetzt weder

Digitized by Google

Äpfelsäure in Zitronensäure, noch umgekehrt Zitronensäure in Äpfelsäure übergeführt werden. Die andern äpfelsauren und zitronensauren Salze weichen in ihrem Wassergehalt wesentlich von einander ab.

Die Equisetsäure (Malealsäure) bildet sich, wie schon oben angegeben wurde, beim raschen Erhitzen der Äpfelsäure auf 200°. Sie ist flüchtig und sammelt sich in der Vorlage als eine farblose Flüssigkeit an, welche zu großen Krystallen erhärtet. Schon fertig gebildet kommt sie neben Schwefelsäure und Phosphorsäure im Equisetum fluviatile et limosum vor; desgleichen im Aconitum napellus, daher sie auch Akonitsäure genannt wird.

Aus Equisetum wird die Säure erhalten, wenn man die frischen, während der Blüthe gesammelten Schäfte zerschneidet, in einem Mörser mit Wasser zerstößt, den etwas klebrigen Saft auspreßt und durch halbstündliches Kochen das Eiweiß und Blattgrün zum Gerinnen bringt. Die filtrirte, ganz klare, schwach säuerliche Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natrum übersättigt und mit essigsaurem Baryt die Schwefelsäure und Phosphorsäure niedergeschlagen. Es wird filtrirt, durch Bleizucker equisetsaures Bleioxyd gefällt und dasselbe durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Man behandelt hierauf die Flüssigkeit mit thierischer Kohle, erhitzt sie mit Kreide, zerlegt den gebildeten equisetsauren Kalk mit kohlensaurem Ammoniak, wodurch die letzten Spuren von Phosphorsäure entfernt werden, fällt die ammoniakalische Flüssigkeit abermals durch Bleizucker und zerlegt das equisetsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff. Die klare Auflösung wird abgedampft und der trockne Rückstand, welcher aus freier Equisetsäure und equisetsaurer Bittererde besteht, mit Äther behandelt, in welchem sich die freie Säure löst. Durch Abdampfen der ätherischen Lösung bei Zusatz von Wasser bis zur Syrupsconsistenz wird die Säure in Krystallen gewonnen.

Das Hydrat der Equisetsäure bildet farblose Krystalle von Anfangs saurem, später aber eckelhaftem, unangenehmem Geschmack. Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich. Erhitzt man das Hydrat, so zerfällt es in Wasser und wasserfreie Säure, hierbei muß aber die Einrichtung so getroffen seyn, daß das Zurückfließen des Wassers nicht statt finden kann, sonst bildet sich Fumarsäure. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 75°, siedet gegen 176° und verflüchtigt sich genau bei ihrem Siedpunkt unverändert. Wird aber ihr Siedpunkt nur wenig überschritten, so entwickelt sich Gas, sie färbt sich und wird theilweise zerstört.

Die Fumarsäure, welche sich in Fumaria officinalis und Lichen islandicus gebildet findet, ist bereits im 1. Bd. S. 697 bei Extr. fumar. beschrieben worden. Sie bildet sich, wie bereits erwähnt wurde, bei der Destillation der Äpfelsäure neben Equisetsäure; da sie weniger flüchtig ist als die Equisetsäure, so bleibt sie beim Erhitzen der Äpfelsäure im untern Theil der Gefäße. Wird die Equisetsäure bei 100° in einem hohen Gefäße so erhitzt, daß das Wasser, welches sich entwickelt, immer wieder auf den Boden zurückfließt, so verwandelt sich dieselbe, wie ebenfalls schon vor angeführt worden ist, vollständig in Fumarsäure.

Digitized by Google

Acidum muriaticum. (1. B. S. 156.)

Wackenroder (Annal. d. Ph. 13 S. 241) hat gezeigt, daß die auf die gewöhnliche Weise aus Kochsalz und arsenikhaltiger Schwefelsäure bereitete Salzsäure gewöhnlich mit dem ganzen Inhalt der Schwefelsäure an arseniger Säure erhalten wird, indem sich diese in Chlorarsenik verwandelt, welches flüchtig ist, und mit dem salzsauren Gas in dem Grade abdunstet, daß es nicht hinreicht, dieses vorher durch eine kleinere Menge von Wasser hindurchstreichen zu lassen, da man es immer auch in der Salzsäure findet, welche sich dann aus dem so gewaschenen Gase bei dessen Absorption durch Wasser bildet. Um die Salzsäure frei von Arsenik zu bekommen, muß die Schwefelsäure vorher durch Verdünnen mit Wasser und Einleiten von Schwefelwasserstoffgas vom Arsenik, und hierauf durch Einkochen wieder vom Wasser und Schwefelwasserstoff befreit werden. Es ist übrigens eine etwas verdünnte Schwefelsäure der concentrirten vorzuziehen, und die Destillation aus einer Retorte vorzunehmen. Mit dieser wird eine etwa halb so große tubulirte Vorlage verbunden, welche während der Destillation nicht abgekühlt wird, damit so viel salzsaures Gas als möglich durch die in den Tubulus eingefügte Röhre entweichen könne. Neben dieser Röhre fügt man ein enges, etwa 3′ langes Sicherheitsrohr ein und sperrt es durch sehr wenig Wasser ab. Die Verkittung geschieht mit einem steifen Fettkitt aus Bolus und Leinölfirniß und durch einen nicht ganz dicht schließenden Kork geht die Gasleitungsröhre in die Flasche, welche, je nach der verlangten Concentration, verschiedene Mengen Wasser enthält. Die Röhre darf nur 1—1½″ in die Flüssigkeit eintauchen, da die Flüssigkeit an spec. Gewicht zunimmt. Die Flasche wird in Eis oder kaltes Wasser gestellt. Wackenroder schreibt vor, in die Retorte 590 Th. Kochsalz zu schütten und auf dieses durch eine weite, unten etwas gebogene, oben mit einem Glastrichter versehene Röhre ein erkaltetes Gemisch von 735 Th. engl. Schwefelsäure und 270 Th. Wasser (oder 675 Th. Nordhäuser Vitriolöl und 330 Wasser) zu gießen. Man kann die Retorte ziemlich anfüllen, wenn man nur gelinde feuert und das Feuer erst dann verstärkt, wenn die Gasentwicklung nachläßt. Der Retorteninhalt wird völlig flüssig und kann leicht in beständigem Kochen erhalten werden. Wird er wieder fest und wirft zähe Blasen, so ist die Operation als beendigt anzusehen. Man gibt nach einigen Stunden, noch vor völliger Erkaltung des Rückstandes, heißes Wasser in die Retorte und bekommt so das schwefelsaure Natrum viel leichter heraus. — Nach Wittstein (B. Rep. B. S. 225) sind jedoch zur Zerlegung des Kochsalzes 2 Atome Schwefelsäure erforderlich; er fand nach der Destillation von 8¼ Pfund Kochsalz und 9¼ Pfund englischer Schwefelsäure in der erhaltenen Salzsäure kaum ⅓ so viel Chlor, als das Kochsalz enthielt. Als daher auf den Rückstand noch 4¼ Pfund Schwefelsäure gegeben wurden, begann die Gasentwicklung aufs neue und dauerte durch nachgelegtes Feuer noch ein paar Stunden fort. Die Anwendung einer zu geringen Menge Schwefelsäure führt aber einen doppel-

Digitized by Google

ten Nachtheil herbei, einmal den einer verminderten Ausbeute an Salzsäure, und zweitens wird die Darstellung von Glaubersalz aus dem Rückstand erschwert, weil er noch unzersetztes Kochsalz enthält. Wittstein bereitet die Salzsäure auf folgende Weise: In eine tubulirten Retorte werden 8½ Pfund Kochsalz gethan; sollte dasselbe sehr grob seyn, so wird es etwas zerrieben, aber nicht erst getrocknet, weil es die Säure weit leichter durchdringt, wenn es sich in einem halbfeuchten Zustande, wie der Handel es liefert, befindet. An die Retorte wird, nachdem sie ins Sandbad gelegt ist, ein tubulirter Kolben gefügt, und aus dessen Tubus eine Welter'sche Röhre in eine Flasche, worin sich 8½ Pfund destillirtes Wasser befinden, geleitet. Die Fugen werden am besten mit dünnen Streifen Kautschuck verschlossen, welche mit starkem Bindfaden befestiget werden. Nachdem alles lutirt und getrocknet ist, gießt man durch den Tubus der Retorte ein vorher erkaltetes Gemisch aus 14 Pfund englischer Schwefelsäure und 3½ Pfund Wasser, verschließt denselben und gibt sogleich Feuer. Die Destillation geht ganz gefahrlos von statten, während bei Anwendung unverdünnter Säure die Masse sich so aufbläht, daß die Retorte schon sehr groß seyn muß, wenn jene nicht übersteigen soll. In höchstens 8 Stunden ist die Destillation beendigt; die Flasche enthält dann 13 Pfund wasserhelle, chemisch reine Säure von 1,145 sp. Gew., und der Kolben über 2 Pfund Säure von 1,2 spec. Gewicht, letztere zwar gelblich, aber außerdem durch nichts verunreinigt. — Um eine Verunreinigung der Salzsäure mit Eisen zu verhüten, kann man, wie Keller (B. Rep. 7. B. S. 398) empfiehlt, das anzuwendende Kochsalz vorher in Wasser auflösen, der Auflösung einige Tropfen Kalilösung und dann so lange einen Galläpfel-Aufguß zusetzen, als dieser noch Eisen ausscheidet, worauf man die Mischung acht Tage lang stehen läßt, sie dann filtrirt und zur Trockne verdunstet. Ein so gereinigtes Kochsalz liefert, mit Schwefelsäure aus einer gewöhnlichen Retorte destillirt, eine reine Salzsäure, die man in einem an die Retorte (unlutirt) angefügten Kolben auffammelt.

Die von den Sodafabrikanten in großer Menge erzeugte und unmittelbar in den Handel gebrachte Salzsäure ist immer durch Eisenchlorid gelb gefärbt, enthält oft auch Chlor, salpetrige Säure oder auch schweflige Säure. Die Gegenwart der beiden ersten Stoffe rührt daher, daß das Meersalz Nitrate enthält, aus welchen durch die Schwefelsäure Salpetersäure und durch die Einwirkung der letztern auf die Salzsäure Königswasser sich bildet. Die schweflige Säure scheint aber ihre Entstehung daher zu haben, daß die Schwefelsäure auf die eisernen Cylinder bei einer gewissen Temperatur einwirkt; denn man hat in den Fabriken die Gewohnheit, die Cylinder etwas stark zu erhitzen, um die Zerlegung des Kochsalzes zu beendigen, und ist dieses geschehen, so wirkt alsdann der Überschuß der Schwefelsäure auf das Eisen, oxydirt dasselbe und verwandelt sich in schweflige Säure. Nach der Art der Behandlung gegen das Ende der Operation wird daher bald mehr, bald weniger, oft auch gar keine schweflige Säure erzeugt werden. Eine mit schwefliger Säure verunreinigte Salzsäure kann aber kein Chlor mehr enthal-

Digitized by Google

ten; denn beide Gasarten zerſetzen ſich in wäſſeriger Auflöſung in Schwefelſäure und Salzſäure. Die Verunreinigung der Salzſäure mit ſchwefliger Säure iſt aber deshalb vorzüglich nachtheilig, da eine dergleichen Säure nicht zur Bereitung des Chlors, der Chlorate, des Zinnſalzes und des Schwefelwaſſerſtoffgaſes angewendet werden kann. Iſt die ſchweflige Säure in beträchtlicher Menge in der Salzſäure enthalten, ſo läßt ſie ſich leicht an der braunen Farbe, am trüben Ausſehen und am ſtechenden, unangenehmen Geruch einer dergleichen Salzſäure erkennen. Iſt aber nur eine kleine Menge davon gegenwärtig, ſo hat Girandin ein Verfahren angegeben, dieſelbe zu erkennen, das ſich darauf gründet, daß durch Einwirkung des Zinnchlorürs auf die ſchweflige Säure ſolche desoxydirt wird, wodurch ein ſchöner gelber Niederſchlag von Schwefel und Zinnoxyd entſteht. Man verfährt dabei auf folgende Weiſe: Man wiegt in einem Glaſe eine halbe Unze der zu prüfenden Salzſäure ab, fügt 2 bis 3 Drachmen weißen, an der Luft nicht veränderten Zinnſalzes hinzu, rührt mit einem Glasſtabe um, und verdünnt hierauf das Ganze mit dem 3fachen Gewicht deſtill. Waſſers. Enthält nun die Salzſäure auch nur wenig ſchweflige Säure, ſo entſteht unmittelbar nach Zufügung des Salzes eine gelbe Trübung, und bei Zufügung von Waſſer nimmt man ſehr deutlich den Geruch des Schwefelwaſſerſtoffs wahr, die Flüſſigkeit nimmt eine braune Farbe an und ſetzt ein Pulver von derſelben Farbe ab. Bisweilen entſteht die braune Färbung auch erſt nach einigen Minuten und iſt um ſo dunkler, je mehr ſchweflige Säure vorhanden war. Die Entwicklung des Schwefelwaſſerſtoffs findet aber immer im erſten Augenblick der Verdünnung der Säure mit Waſſer ſtatt. Dieſe Reaktion beruht darauf, daß ein Theil des Zinnſalzes ſich auf Koſten eines zweiten Theils in Zinnchlorid verwandelt, während das freigewordene Zinn auf die ſchweflige Säure einwirkt und Zinnoxyd und Zinnſulfür bildet. Die Entwicklung der Hydrothionſäure rührt von der Auflöſung einer kleinen Menge Schwefelzinns in der Salzſäure her. Damit aber die eben angezeigten Phänomene ſtatt finden, muß man das Zinnſalz mit der Säure vor der Verdünnung mit Waſſer in Berührung bringen; dann im entgegengeſetzten Fall würde gar keine Reaktion entſtehen. Wenn die Salzſäure frei von ſchwefliger Säure iſt, ſo bringt das Zinnſalz keine bemerkenswerthe Erſcheinung hervor; das Salz löſt ſich in dieſem Fall blos auf und wird nur durch den Zutritt der Luft etwas getrübt. — Mehrere Fabrikanten befreien die Salzſäure von der ſchwefligen Säure dadurch, daß ſie durch dieſelbe Chlorgas ſtreichen laſſen, wo ſolche durch Waſſerzerſetzung in Schwefelſäure umgewandelt wird. Eine ſo behandelte Salzſäure enthält dann viel Schwefelſäure, die ſie aber zur Bereitung des Zinnſalzes untauglich macht, indem ſie gleichzeitig viel ſchwefelſaures Zinn bildet, welches für den Fabrikanten verloren geht.

Digitized by Google

Zu Acidum nitricum (1. B. S. 141).

Zur Darstellung der Salpetersäure kann man sich mit Vortheil des Natrumsalpeters (Chilisalpeters) bedienen, welcher sich wegen seines billigen Preises und größern Gehaltes an Säure vorzüglich dazu empfiehlt. Wendet man zur Zersetzung des salpeters. Natrums concentrirte Vitriolsäure an, so entsteht schon zu Anfang der Destillation ein starkes Schäumen des Inhalts der Retorte, so daß nur bei Anwendung einer sehr geräumigen Retorte das Übersteigen der Masse unterbleibt. Die Destillation erfolgt jedoch ohne starkes Schäumen leicht und vollständig, wenn man die zur Zersetzung bestimmte Vitriolsäure mit dem vierten Theil ihres Gewichts Wasser verdünnt; das Destillat hat dann ein spezifisches Gewicht von 1,10, und der Rückstand bildet einen vollkommen geschmolzenen Kuchen. Wittstein (s. B. Repert. n. R. 14. B. S. 289) nimmt auf 4 Pfund Chilisalpeter 4½ Pfund Vitriolöl, dasselbe mit der angegebenen Menge Wasser verdünnend. Das heftige Schäumen des mit der concentrirten Schwefelsäure in Berührung gesetzten salpeters. Natrums hat nach Wittstein darin seinen Grund, daß das doppeltschwefelsaure Natrum sich mit 3 Theilen Krystallwasser verbindet, das doppeltschwefelsaure Kali aber nur 1 At. Krystallwasser aufnimmt. Sobald sich daher bei der Destillation des Natrumsalpeters mit concentrirter Schwefelsäure etwas doppeltschwefelsaures Natrum gebildet hat, so sucht dieses der gebildeten (wasserhaltigen) Salpetersäure, wie auch der noch vorhandenen freien Schwefelsäure Wasser zu entziehen und es zu binden, wodurch ein gewisser Grad von Trockenheit in der Masse entsteht. Dieser letztere wird sich also, da die Einwirkung der Schwefelsäure und die Entwicklung von mehr oder weniger zerlegter Salpetersäure ununterbrochen, wenn gleich langsamer fortdauern, durch die Expansion der letztern aufblähen, und erst eine auffallend starke Hitze ist im Stande, die Verwandtschaft des doppelt-schwefelsauren Natrums zum Wasser so zu schwächen, daß endlich doch eine völlige Zerlegung des Natrumsalpeters erfolgt. In der mit ½ Wasser verdünnten Schwefelsäure ist aber so viel Wasser enthalten, als das doppelt-schwefelsaure Natrum zum Krystallisiren bedarf, d. h. 3 Atome; dadurch wird die gegenseitige Reaktion befördert und das Gemisch gehörig flüssig erhalten, und dieß ist der Grund, warum der Natrumsalpeter mit einer so weit verdünnten Säure leichter zu destilliren ist.

Die Versuche, welche Reinsch (B. Repert. n. R. B. 8. S. 289) über die Einwirkung der Salpetersäure auf schwefelsaure Salze angestellt hat, aus welchen sich ergibt, daß durch eine große Menge Salpetersäure ein Theil des schwefelsauren Kali in salpetersaures Kali umgewandelt wird, so wie daß aus einer Auflösung von 4 Theilen Salpeter in verdünnter Schwefelsäure ein Theil des erstern unverändert herauskrystallisirt, finden ihre Erklärung in der von Berthollet aufgestellten Verwandtschaftslehre (s. d. Recherches sur les lois de l'affinité und Essai de Statique chimique, Pa-

Digitized by Google

ris 1803), aus welcher ich hier nur folgendes anführen will: Wenn ein Stoff b vermöge der näheren Verwandtschaft stärker, als ein anderer c, auf einen Stoff A wirkt, so hängt dies nicht allein davon ab, um wie viel größer die Anziehung des b zu A ist, als die Anziehung des c zu A, also von dem Verhältnisse der Wahlanziehung an sich selbst, sondern auch von dem Verhältnisse der Masse der anziehenden Stoffe b und c. Diese Wirkungen zweier Stoffe verhalten sich bei gleichen Massen wie die Wahlanziehungen, und bei gleichen Wahlanziehungen wie die Massen; sie verhalten sich folglich wie die Produkte der Wahlanziehungen in die Massen. Das Produkt der Wahlanziehung eines Stoffs (nämlich zu einem andern Stoff) in seine Masse heißt nach Berthollet die chemische Masse, nach Hildebrandt vielleicht besser (in Vergleichung mit dem statischen Momente) das chemische Moment. — Wenn auf einen Stoff A zwei andere Stoffe S und s, deren Massen M und m sind, einwirken, so vertheilt sich der Stoff A nothwendig unter beide im Verhältniß der chemischen Momente MS und ms. Wir finden daher, daß, wenn auf ein Gemisch Ac ein Stoff wirkt, welcher A näher verwandt ist, als c, A nicht ganz, sondern nur zum Theil, nach dem besagten Verhältnisse zu b übergeht. Wenn daher auf Kali nitricum (Ac) Schwefelsäure (b) wirkt, so daß die Schwefelsäure soviel oder etwas mehr, als die Salpetersäure beträgt, so geht der größte Theil des Kalis an die Schwefelsäure; aber ein Theil des Kalis bleibt mit der Salpetersäure verbunden. Wenn in solchen Fällen der Stoff A fast ganz oder gar ganz zu dem Stoffe b übergeht, so liegt der Grund davon entweder darin, daß das chemische Moment desselben bei weitem größer ist, als das des Stoffes c; oder in Kräften z. B. Cohäsion, Elastizität, welche zugleich mit der Wahlanziehung wirken.

Acidum nitrosum. (1. Bd. S. 150.)

Gegen die allgemein angenommene Meinung, daß die salpetrige Säure beim Zusammenbringen mit vielem Wasser gänzlich in Salpetersäure und Stickstofforyd zerfalle, sprechen die von Schönbein (s. Pogg. Ann. 40. S. 382) bekannt gemachten Versuche, nach denen diese Zersetzung nur dann erst vollständig erfolgt, wenn erhöhte Temperatur mit einwirkt. Eine bloße Auflösung des Stickoxydgases kann man bei der geringen Löslichkeit dieses Gases in Wasser und in Salpetersäure nicht annehmen, sondern es scheint, daß eine noch unbekannte Verbindung von salpetriger Säure und Salpetersäure von solcher Innigkeit existire, daß Wasser von gewöhnlicher Temperatur solche nicht zu zersetzen vermöge. Als man 1 Volum salpetrige Säure mit 10 Raumtheilen Wasser vermischte und, nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte, das nun farblose Gemisch in einer Retorte erhitzte, so erschienen wiederum Gasblasen und zwar um so mehr, je mehr man die Hitze verstärkte, und erst nach einstündigem Sieden der Flüssigkeit hörte die Gasentwicklung völlig auf. Die erhaltene Luft verhielt sich wie Stickstofforydgas. Wurde das Gemisch in sehr lebhaftes Sieden gebracht, so erschien über demselben ein gelblich ge-

Digitized by Google

färbter Dunst, während beim mäßigen Kochen der Apparat vollkommen farblos blieb. Läßt man in Salpetersäure von 1,4 tropfenweise so lange salpetrige Säure fallen, bis das Gemisch eine stark grüne Farbe angenommen hat, wobei sich kein Gas entwickelt, und setzt man dann zu diesem Gemisch nach und nach einige Raumtheile gewöhnlicher Salpetersäure zu, so läßt sich eine solche Flüssigkeit mit jeder beliebigen Menge von Wasser vermischen, ohne daß sich auch nur eine Spur von Salpetergas entwickelt. Selbst wenn die salpetrige Säure in heißes Wasser getröpfelt wird, erfolgt keine vollständige Zersetzung derselben. — Bringt man Kupfer-, Messing-, Eisen- oder selbst Silberdrath in ein wässeriges Gemisch, das zu einem Zehntel aus salpetriger Säure besteht, so findet eine sehr heftige Gasentwicklung statt, während die genannten Metalle aus einer mit der zehnfachen Raummenge Wasser verdünnten gewöhnlichen Salpetersäure nur eine verhältnißmäßig unbedeutende Menge von Salpetergas entwickelten.

Reagens auf Salpetersäure (zu 1. Bd. S. 149.)

Ein Gemisch von einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und Schwefelsäure färbt sich mit Salpetergas rosenroth, oder, nach der Menge, selbst purpurfarben, und die Quantität von Salpetergas, wodurch sich jenes Gemische bemerkbar rosenroth färbt, ist so äußerst gering, daß es kein empfindlicheres Reagens für dieses Gas gibt. Will man nun die Gegenwart von Salpetersäure in einer Flüssigkeit entdecken, so nimmt man einige Grammen concentrirter Schwefelsäure, welche vollkommen frei von Salpetersäure seyn muß, tropft in diese die zu prüfende Flüssigkeit, von der man, im Fall sie sehr wenig Salpetersäure oder eins ihrer Salze enthält, bis zu ½ vom Volum der Schwefelsäure zusetzen kann. Nachdem das Gemisch erkaltet ist, tropft man in dieselbe eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol, bis sich die Farbe ihrem Maximum genähert hat. Das Oxydulsalz reduzirt dabei zuerst die Salpetersäure zu Salpetergas, und verwandelt sich in Oxydsalz. Das Oxydulsalz, welches dann noch hinzukommt, bewirkt die Reaktion. Diese ist so erkennbar, daß 1 Theil Salpetersäure in 24000 Theilen Flüssigkeit noch eine deutliche Farbe gibt, und übertrifft daher die bis jetzt gekannten S. 150 1. B. erwähnten Reagentien für Salpetersäure. Dabei verdient es bemerkt zu werden, daß salpetrige Säure, so wie deren Salze, schon beim ersten hinzugefügten Tropfen des schwefelsauren Eisenoxyduls diese Reaktion hervorbringen.

Kali nitricum (1. B. S. 153).

Die wasserfreie Schwefelsäure verhält sich zum salpetersauren Kali ganz anders, als wie das Schwefelsäurehydrat. Dasselbe absorbirt nemlich die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure ohne Zersetzung und gibt damit eine

Digitized by Google

schmierige, später hart werdende weiße Masse. Wird dieselbe in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrt, so füllt sich letzteres nach einigen Tagen mit salpetrigsauren Dämpfen; auch die frisch bereitete Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen. Schmilzt man, nach v. Randow, krystall. Salpeter und gießt die Masse, noch ehe aller Salpeter geschmolzen ist, in ein flaches Gefäß aus, so daß die Flüssigkeit wenigstens 2" hoch steht, so ist im Anfang die Oberfläche ziemlich eben; bald erscheinen Unebenheiten; endlich an einem Orte eine bedeutende Auftreibung, bis endlich die Kruste platzt und ein Strom flüssigen Salpeters hervorquillt. Die Erscheinung zeigt sich nur am krystall. Salpeter, sie fehlt, wenn der Salpeter vollständig geschmolzen war oder wenn derselbe früher schon einmal geschmolzen wurde; sie hängt also wahrscheinlich von Wasserdämpfen ab, die sich aus der in den Salpeterkrystallen eingeschlossenen Mutterlauge entwickeln. Schüttet man auf Salpeter, der sich in feurigem Fluß befindet, gepulverte Soda, so entsteht heftige Detonation. Entwässerte Soda zischt nur, desgleichen Salpeter und Soda, vorher gemengt und zusammen in einen glühenden Tiegel geworfen. Chlorcalcium (ungeschmolzenes) und Chlorstrontium, salpetersaures und phosphorsaures Natrum detoniren ebenfalls, wenn sie auf schmelzenden Salpeter geworfen werden. Schwefelsaures Ammoniak, kohlensaures Kali, Ätzkali, kohlensaures Natrum, schwefelsaure Thonerde, entwässertes Chlormagnesium, Chlorcalcium und Chlorzink zischen nur, letztere drei unter Entweichung von Wasserdämpfen und salpetriger Säure. Wirft man die detonirenden Salze auf ein anderes feurig fließendes Salz als Salpeter, so zeigt sich die Erscheinung nicht, nur Chlorcalcium (krystall.), auf fließendes Glauberſalz geworfen, detonirt.

Reinigung des Salpeters (zu S. 157 1. B.)

Da bei der gestörten Krystallisation des Salpeters in den Mutterlaugen eine große Menge Salpeter mit dem ganzen Salzsäuregehalt des in Arbeit genommenen Salpeters zurückbleibt, so hat Grote (Archiv d. Pharm. 15. B. S. 192) folgendes Verfahren zur Darstellung eines reinen Salpeters empfohlen: Gepulverter, auf die gewöhnliche Weise durch Krystallisation gereinigter Salpeter wird mit reiner Salpetersäure (auf 1 Pfund Salpeter etwa 1 Unze Säure) und so viel destill. Wasser, daß das Pulver zusammenballt, vermischt und die erhaltene Masse in einer Porcellanschale unter beständigem Umrühren mit einem Glasspatel über Kohlenfeuer zur Trockne gebracht. Der Salpeter ist in der Regel jetzt von Salzsäure vollkommen frei; sollte er ja noch eine Spur enthalten, so muß man die Operation mit wenig Salpetersäure wiederholen. Jedenfalls muß die Masse völlig trocken seyn, da sie, so lange sie noch feucht ist, immer Salzsäure enthält. Man löst sie jetzt in kochendem Wasser und läßt das Salz krystallisiren. Sollte der in Arbeit genommene Salpeter auch schwefelsäurehaltig seyn — was übrigens bei gut gereinigtem Salpeter des Handels nicht häufig der Fall ist — so ist der heißen Auflösung eine entsprechende Menge Barytsalpeterlösung zuzusetzen,

Digitized by Google

und das etwa überschüssig zugesetzte durch reines kohlensaures Kali zu fällen. Ist der größte Theil des Salpeters krystallisirt, so raucht man die letzte, gewöhnlich gelb gefärbte Mutterlauge zur Trockne ab und benutzt den jetzt erhaltenen unreinen Salpeter durchs Verpuffen mit Weinstein auf kohlensaures Kali.

Unter besondern Umständen kann der Salpeter, wie Frankenheim (Pogg. Ann. XL. S. 447) gezeigt hat, auch in rhomboedrischen Krystallen, ähnlich dem Natrumsalpeter, erhalten werden. Obwohl der gewöhnliche, in prismatischen Krystallen dargestellte Salpeter mit dem in Rhomboedern krystallisirten gleiche Zusammensetzung hat, so unterscheiden sich beide Arten aber doch von einander nicht nur durch ihre Form, sondern auch durch ihre Auflöslichkeit in Wasser und wahrscheinlich auch noch in andern Punkten. Wegen des bedeutend niedrigen Preises des Natrumsalpeters kann derselbe wohl zur Verfälschung des Kalisalpeters verwendet werden. Diese Verunreinigung des Salpeters wird dadurch erkannt, daß, wegen der hygroskopischen Eigenschaft des Natrumsalpeters, die vorzüglich dann stark hervortritt, wenn er gesperrten Wasserdämpfen ausgesetzt wird, ein damit vermengter Kalisalpeter ebenfalls die hygroskopische Kraft erhält, und zwar ganz im Verhältnisse der quantitativen Beimengung des Natrumsalpeters, während Kalisalpeter im reinsten Zustande gar nicht hygroskopisch ist. Als völlig reiner Kalisalpeter, völlig reiner Natrumsalpeter und völlig reiner Kalisalpeter, mit mehr oder weniger Natrumsalpeter gemengt, bis auf 80° R. erwärmt und darauf auf Schalen in Feuchtigkeits-Bottiche aufgestellt, und in denselben während 14 Tagen bei einer im Mittel 14° R. betragenden Temperatur unberührt stehen blieben, so fand sich beim Eröffnen der Bottiche der Natrumsalpeter mit einer etwa ½'' hohen Schicht dickflüssiger Salpeterlauge bedeckt, sämmtliche Vermengungen aus Kali- und Natrumsalpeter aber hatten, ganz entsprechend dem mehr oder mindern Beisatz an Natrumsalpeter, unverkennbar ein mehr oder minder nasses Aussehen angenommen, nur der Kalisalpeter war wie früher blendend weiß und es zeigte sich, daß er durchaus kein Wasser aufgenommen, sondern genau dasselbe Gewicht wie vor dem Versuch hatte. Bei einem andern Versuch, wo ebenfalls völlig reiner Kalisalpeter und eine ½ Procent salpetersaures Natrum enthaltende Vermengung in den Feuchtigkeitsbottich gebracht wurden, wo aber während der vorbemerkten Zeit der Temperaturwechsel 17° Grad R. betrug, zeigte sich zwar auch der reine Kalisalpeter feucht, aber das, was er an Feuchtigkeit aufgenommen hatte, war im Verhältniß zu dem durch ½ PC. salpetersaures Natrum verunreinigten Salpeter so gering, daß die Feuchtigkeit des reinen Kalisalpeters sicher nur als der, durch Erkältung des Dunstes im Bottiche bewirkte Niederschlag betrachtet werden konnte. Denn der Unterschied der durch Feuchtigkeit bewirkten Gewichtszunahme beider Sorten betrug das Achtfache, und es hatte mithin der ½ PC. salpetersaures Natrum enthaltende Salpeter diesesmal beinahe so viel Feuchtigkeit angesaugt, als beim ersten Versuche der, sechsmal so viel oder 3 PC. salpetersaures Natrum enthaltende Salpeter.

Digitized by Google

Der Salpeter kann, in zu großen Gaben genommen, ein furchtbares Gift werden. Wird derselbe unvermischt mit organischen Substanzen zur Untersuchung vorgelegt, so ist derselbe an seinen Eigenschaften leicht zu erkennen. Überhaupt lassen sich die salpetersauren Salze durch das oben angegebene Reagens auf Salpetersäure leicht in Mischungen mit andern Salzen erkennen, man braucht nämlich nur die concentrirte Auflösung eines solchen Salzes mit ihrem 10—12fachen Volumen reiner destillirter Schwefelsäure zu versetzen, und sodann eine gesättigte Eisenvitriollösung nach und nach zuzusetzen, wo die Mischung eine rosenrothe, violette, purpurrothe bis schwarzbraune Farbe annehmen wird, je nachdem die Menge der durch die Schwefelsäure erzeugten salpetrigen Säure im Verhältniß zum Eisenvitriol zunimmt und das Salpetergas vom überschüssigen Eisenvitriol absorbirt wird. Wenn aber organische, nicht flüchtige Stoffe dem zu untersuchenden Salze beigemengt sind, so läßt sich zwar noch die Salpetersäure, aber nicht so deutlich das Kali nachweisen. Die Auflösung wird zur Trockne abgeraucht und die trockne Masse auf glühende Kohlen gestreut, wo das Verpuffen ein salpetersaures Salz anzeigt. Verpufft man die getrockneten Stoffe nach und nach in einem rothglühenden Tiegel, so kann man aus dem Residuum das gebildete kohlens. Kali ausziehen.

Baryta nitrica. (1. Bd. S. 161.)

Der Barytsalpeter wird in neuerer Zeit in bedeutender Menge in der Lustfeuerwerkerei gebraucht. Man kann denselben nach Mohr (Ann. d. Ph. B. 25. S. 290) unmittelbar durch Zersetzung des Schwefelbaryums mittelst salpeters. Natrums darstellen. Man setzt der heißfiltrirten Schwefelbaryumlösung eine concentrirte Lösung von Natrumsalpeter zu, verstopft die Flasche, worin sich die Mischung befindet und läßt sie langsam erkalten. Es setzen sich schnell körnige Krystalle auf dem Boden der Flasche ab, die von der überstehenden Flüssigkeit mit Leichtigkeit zu trennen sind. Zum technischen Gebrauch sind sie, nach vorhergem Abspühlen mit kaltem Wasser, hinreichend rein, sind sie aber zum chemischen Gebrauch bestimmt, so ist ein nochmaliges Umkrystallisiren derselben erforderlich. Zur Zersetzung des aus 11¼ Schwerspath erhaltenen Schwefelbaryums gehören 8½ salpetersaures Natrum. Zweckmäßig ist es, die Zersetzung in einer Flasche vorzunehmen, wo man Beimengung von kohlensaurer Baryterde und Bildung von unterschwefligen Salzen vermeidet. Der Ätzbaryt zersetzt ebenfalls den Natrumsalpeter, deshalb kann auch die gelbe Flüssigkeit von Schwefelbaryum, welche Ätzbaryt und eine höhere Schwefelungsstufe, woher die gelbe Farbe, enthält, mit Vortheil benutzt werden. Eben so gut läßt sich auch Kalisalpeter anwenden, der Natrumsalpeter ist aber wohlfeiler und leichter löslich. — Duflos zerlegt die aus der Zersetzung von Schwerspath und Chlorcalcium erhaltene Flüssigkeit (s. 1. B. S. 542) durch Natrumsalpeter. Mischt man 2 in der Kälte gesättigte Lösungen von Chlor, Barynm und salpetersaurem Natrum mit einander, so wird

Digitized by Google

eine bedeutende Menge von Barytsalpeter sogleich gefällt. Der Niederschlag nimmt fast ½ des Volums ein. Durch Abspühlen und Umkrystallisiren erhält man das Salz rein. Werden die Lösungen heiß zusammengezogen, so entsteht der Niederschlag etwas später und in größern Krystallen. Reibt man 4 Theile Natrumsalpeter und 3½ Theile Chlorbaryum trocken zusammen, so wird die Masse feucht, indem das Krystallwasser des Chlorbaryums durch die Entstehung zweier wasserleerer Salze frei wird. Setzt man Wasser hinzu, so kann man das Kochsalz leicht auswaschen.

Argentum nitricum (1. B. S. 164).

Der Höllenstein wird nach Wittstein besonders durch 2 Ursachen grau: Kupfergehalt des Silbers und in die Auflösung gekommene organische Stoffe. Man wende daher reines Silber und reine Salpetersäure an, bedecke die Abdampfschale nicht mit Papier, sondern wähle zum Abdampfen einen von Staub freien Ort. Das Salz schmelze man dann in kleinen Portionen in einer mit Handhabe versehenen Porcellanschale über der Spirituslampe und gieße es in eine trockne und blanke Form von Eisen — deren vorheriges Ausstreichen mit Öl ganz unnütz und unzweckmäßig und sogar selbst ein Grund zum Grauwerden des Höllensteins ist.

Das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd wird nach einer Beobachtung von Artus im Sonnenlichte nicht geschwärzt, während dieß noch mit geschmolzenem salpeters. Silber sehr bald geschieht. Artus findet die Ursache in einem Wassergehalte des krystallisirten Salzes von 5 PC., den er in einem Versuche gefunden haben will.

Bismuthum nitricum (1. B. S 166).

Reinsch (B. R. 14. S. 200) ist der Meinung, daß das Magister. Bismuth. sehr oft mit Arsenik und Antimon verunreinigt seyn dürfte, da beide Metalle das Wismuth stets begleiten. Wird das Wismuth in Salpetersäure aufgelöst, so werden diese beiden Metalle mit oxydirt, da nun aber die Neigung der Metalle, kleine Antheile anderer fest zurückzuhalten, sehr groß ist, ferner die arsenige und antimonige Säure mit den Oxyden schwerlösliche Verbindungen eingeht, so können diese Metalle durch die Fällung der Wismuthsolution mittelst Wasser nicht getrennt werden, sondern bleiben zum Theil mit dem Präcipitat verbunden. Um ein chemisch reines Magister. Bismuth. darzustellen, löse man das Wismuth wie gewöhnlich in Salpetersäure auf, verdünne die Lösung und fälle diese mittelst kohlensaurem Kali in geringem Überschuß; dadurch wird das Wismuth gefällt, während arsenige und antimonige Säure in Auflösung bleiben. Den Präcipitat süße man gehörig aus, bis im Ablaugwasser keine metallischen Spuren mehr gefunden werden; löse ihn hierauf in reiner Salpetersäure auf und präcipitire die Auflösung mittelst destillirten Wassers wie gewöhnlich.

Digitized by Google

Hydrargyrum nitricum. (1. B. S. 169.)

Das drittelbasische salpetersaure Queckſilberoxydul, welches als Arzneimittel dem neutralen Queckſilbersalpeter zuweilen vorgezogen wird, läßt ſich am beſten auf die Weiſe darſtellen, daß man 2 Pfund Queckſilber in einem ſehr weiten Kolben mit glattem Boden mit 2 Pfund Salpeterſäure übergießt, und den Kolben, zur Verhinderung einer zu großen Temperaturerhöhung, auf ein dickes Metallblech ſtellt. Nach 24 Stunden finden ſich an der Wandung des Kolbens große Kryſtalle angeſetzt mit einer kleinen Menge Mutterlauge. Um letztere, die immer etwas Queckſilberoxydſalz enthält, zu entfernen, bringt man die Kryſtalle auf einen Glastrichter und wäſcht ſie mit einem dünnen Strahl verdünnter Salpeterſäure nach.

Da es ſich aber öfters ereignet, daß anſtatt der Kryſtalle eine unförmige kryſtalliniſche Maſſe entſteht, ſo löſe man ſolche in der möglichſt kleinen Menge Waſſer auf, das zuvor mit etwas Salpeterſäure angeſäuert wurde, um die Bildung des ſalpetrigen Turpeths zu verhindern, gieße die Auflöſung in eine ſehr weite Schale und ſetze ſie in eine gehörig erwärmte Trockenkammer zum Verdunſten hin. Nach einigen Tagen findet man den Boden der Schale mit den ſchönſten Kryſtallen bedeckt, die man auf andere Weiſe nur zufällig erhalten würde.

Acidum phosphoricum (1. B. S. 182).

Zur Bereitung der verdünnten Phosphorſäure von 1,140 ſpec. Gew. empfiehlt Leabe (ſ. B. Repert. n. R. B. 5. S. 249) folgende Bereitungsmethode, die ſich ſowohl durch Wohlfeilheit als Schnelligkeit auszeichnet:

In einer kleinen Porcellanſchale, welche in einer größern Schale ſteht, und worüber eine große Glasglocke paßt, zünde man ein Phosphorſtängelchen mit einem brennenden Hölzchen an und ſtürze ſogleich die Glocke, welche etwa 1½ Fuß Höhe und ¼ Fuß Durchmeſſer haben kann, darüber. Sobald die Verbrennung aufhört, hebt man die Glocke etwas von der Porcellanſchale weg, um einen Strom Luft einzulaſſen, worauf der Phosphor wieder zu brennen anfängt; dieß wird ſo lange wiederholt, bis der Phosphor ſo weit oxydirt iſt, daß er ſich bei freiem Luftzutritt nicht mehr entzündet. Alsdann bringt man in die Schale eine neue Portion Phosphor, zündet ihn wieder an u. ſ. f., bis eine hinreichende Menge deſſelben oxydirt iſt. Ein großer Theil der erzeugten Phosphorſäure findet ſich in der Glocke als waſſerfreie Phosphorſäure zu einer weißen wolligen Maſſe ſublimirt; eine andere Portion iſt nun zur phosphorigen Säure und zu rothem Phosphoroxyd verbrannt. Die Glocke ſpühlt man mit deſtillirtem Waſſer aus, wobei eine beträchtliche Wärmeentwicklung ſtatt findet, bringt dieſe Auflöſung mit der in der Schale zurückgebliebenen Maſſe zuſammen in die größere Abrauchſchale, ſetzt etwas weniges Salpeterſäure zu, ſo daß dieſe etwa eben ſo viel, wie das Gewicht des verbrannten Phosphors beträgt, und erhitzt die Flüſſigkeit bis zum Sieden, wobei das rothe Phosphoroxyd verſchwindet und die Flüſſigkeit ſich klärt.

Digitized by Google

Hat man sich durch die im 1. B. S. 189 angezeigte Probe von der Abwesenheit der phosphorigen Säure in der Flüssigkeit überzeugt, so hat man jetzt nur noch die überschüssige Salpetersäure zu entfernen, welches auf die ebenfalls am angezeigten Ort angegebene Weise oder nach Leabe auch so geschehen kann, daß man die Flüssigkeit mit gestoßener, frisch geglühter Holzkohle, welche kaffeelöffelweise nach und nach zuzusetzen ist, so lange erhitzt, als man rothe Dämpfe von sich entwickelnder salpetriger Säure wahrnimmt. Hat man sich hierauf auch auf die ebenfalls dort angezeigte Weise von der Abwesenheit der Salpetersäure überzeugt, so bringt man das Ganze in ein passendes Glas, läßt die Kohle sich absetzen und filtrirt nach einiger Zeit die Phosphorsäure durch weißes, durch Salzsäure ꝛc. gereinigtes Fließpapier und bringt die Säure, im Fall sie schwerer seyn sollte, durch Verdünnung mit Wasser auf das vorgeschriebene spezifische Gewicht. Von einer Unze Phosphor erhält man gewöhnlich 10 Unzen Phosphorsäure von 1,140 spec. Gewicht. Bei dieser Bereitungsweise der Phosphorsäure steht nur zu befürchten, daß sie durch die Kohle mit etwas Kali- und Kalksalz verunreinigt werden dürfte. Übrigens ist noch zu bemerken, daß man bei Bereitung der Phosphorsäure silberne Gefäße vermeiden muß, indem selbst das gewöhnliche, nicht chemisch reine Platin von der kochenden oder gar schmelzenden Phosphorsäure etwas angegriffen wird. — Um sich schnell eine reine und farblose Phosphorsäure aus der trocknen Säure des Handels zu verschaffen, löse man 1 Theil derselben nach Bucholz in 4 Theilen Alkohol von 80° Richter auf und setze so lange Elix. acid. Hall. zu, bis der Rückstand blos aus schwefels. Kalk mit etwas phosphors. Kalk besteht, welcher Punkt bei einiger Übung nicht schwer zu erkennen ist. Die abgegossene und filtrirte Flüssigkeit concentrirt man dann.

Es ist bereits im 1. B. S. 188 des Unterschieds, welcher zwischen der gewöhnlichen wässerigen Phosphorsäure und der geglühten oder der durchs Verbrennen des Phosphor erzeugten und nachher in Wasser aufgelösten Säure statt findet, gedacht worden. Graham (s. Berzel. Jahresb. 1814. S. 111) hat zu zeigen gesucht, daß es nicht weniger, als drei verschiedene Varietäten von Phosphorsäure gibt, daß aber ihr Unterschied, sowohl im freien, als gebundenen Zustande, nicht in einer Verschiedenheit der Säure selbst, sondern blos in einem verschiedenen Wassergehalte dieser Säure und verschiedenen Basisgehalte ihrer Salze begründet ist. Phosphorsäure und Pyrophosphorsäure (Paraphosphorsäure) sind also einunddieselbe Säure, nur mit verschiedener Menge Basis verbunden. Im freien Zustande ist diese Basis das Wasser, in den Salzen Wasser und andere Basis zugleich, oder andere Basis allein. Die gewöhnliche, nicht geglühte Phosphorsäure ist eine Verbindung von 1 At. Säure und 3 Atomen Wasser, die Pyrophosphorsäure eine Verbindung von 1 At. Säure und 2 Atomen Wasser; die Metaphosphorsäure, glasige Phosphorsäure endlich ist eine dritte Verbindung von 1 At. Säure und 1 At. Wasser, der nur allein das Vermögen

Digitized by Google

zukommt, Eiweiß zu fällen. Die Pyrophosphorsäure, so wie die Metaphosphorsäure können recht wohl einige Zeit in mehr als 3 Atomen Wasser aufgelöst bleiben, ohne deshalb die Reaktion der gewöhnlichen Phosphorsäure zu zeigen, weil sie gleichsam mit Wasser schon innig verbunden sind. Erst nach längerer Zeit, oder noch schneller durchs Erhitzen, nehmen sie dann noch mehr Wasser chemisch auf und gehen in gewöhnliche Phosphorsäure über. — Rechnet man also die Atome Wasser und Oxyd, welche von diesen respectiven Säuren gebunden zu werden vermögen, zusammen als Basis, so liegt der Unterschied ihrer Salze darinnen: daß in den Salzen der gewöhnlichen Phosphorsäure 3 Atome Basis, in denen der Pyrophosphorsäure 2 Atome Basis, und in denen der Metaphosphorsäure 1 Atom Basis gegen 1 Atom wasserfreier Phosphorsäure vorhanden sind; oder daß der Sauerstoffgehalt der Säure sich zur Summe des Sauerstoffs von Oxyd und Wasser verhält, wie 5:3; 5:2; 5:1.

Hinsichtlich der Bildung der verschiedenen Hydrate der Phosphorsäure und ihrer Salze ist Folgendes zu erwähnen:

Die gewöhnliche Phosphorsäure entsteht, wie schon erwähnt, aus den andern Hydraten, wenn man denselben mehr Wasser gibt, indem dann nach und nach noch ein Antheil dieses Wassers chemisch gebunden wird; desgleichen entsteht sie, wenn man die andern Hydrate oder die damit gebildeten Salze mit 3 Atomen einer fixen Basis gegen 1 At. wasserleerer Säure schmilzt. Aus einer Lösung erhält man die gewöhnliche Säure rein und krystallisirt durch eine Erhitzung auf 300° F. und Stehenlassen der syrupsdicken Flüssigkeit neben Schwefelsäure im Vacuo der Luftpumpe.

Die Pyrophosphorsäure ist in dem geschmolzenen phosphorsauren Natrum enthalten, und entsteht überhaupt, wenn diejenigen phosphorsauren Salze, die neben 2 Atomen Oxyd, 1 Atom Wasser als Basis enthalten, geglüht werden, weil bei dieser Temperatur das Wasser als schwache Basis ausgetrieben wird. Frey erhält man sie durch Ausscheidung aus ihren Salzen oder schwaches Glühen der gewöhnlichen Phosphorsäure, wo sie aber schwer ohne Beimengung noch vorhandener Phosphorsäure oder schon gebildeter Metaphosphorsäure zu erhalten ist.

Die Metaphosphorsäure bildet sich aus den übrigen Hydraten, wenn sie entweder für sich oder in Berührung mit nicht mehr als 1 Atom fixer Basis geglüht werden.

Überhaupt, wenn wir 1 Atom von irgend einer Modifikation der Phosphorsäure nehmen und sie z. B. mit Natrum schmelzen, so erhalten wir ein phosphorsaures, pyrophosphorsaures und metaphosphorsaures Salz, je nachdem wir 1, 2 oder 3 Atom Natrum anwenden. Trennt man die Säure von der Basis, so besitzt sie auch noch in wässeriger Auflösung einige Zeit die Kennzeichen ihrer Modifikation, indem sie im Augenblicke ihrer Trennung die Atomenmenge des Oxyds durch nicht mehr als eine gleiche Atomenmenge Wassers ersetzt.

Digitized by Google

Natrum phosphoricum. (1. B. S. 191.)

Wird zur Sättigung des Natrums eine mit Arsenik verunreinigte Phosphorsäure angewendet, so geht nach Wackenroder (Pharm. Centr. Bl. 1834. S. 502) alles vorhandene Arsen in das Natrumsalz über und bleibt demselben, vornemlich dem von den letzten Krystallisationen, beigemischt. Es kann daher ohne vorangegangene Reinigung der Phosphorsäure mit Schwefelwasserstoff kein arsenikfreies phosphorsaures Natrum daraus erzielt werden, obgleich es bisweilen gelingt, bei der ersten Krystallisation ein reines Salz abzuscheiden. In mehreren Apotheken fand sich ein arsenhaltiges phosphorsaures Natrum vor, und auch Otto untersuchte ein in einer Apotheke befindliches altes phosphorsaures Natrum, dessen Auflösung auf Zusatz von Schwefelwasserstoff Schwefelarsen absetzte. Anthon (B. Rep. 9. S. 336) glaubt jedoch nicht, daß das officinelle phosphorsaure Natrum, wenn die zur Darstellung desselben verwendete Phosphors. aus den Knochen geschieden worden, Arsen enthalten könne; denn der Arsengehalt der Schwefelsäure, obgleich in der sauren Flüssigkeit bleibend, wird bei der Sättigung mit Natrum als arsenigsaure Kalkerde niedergeschlagen.

Das saure phosphorsaure Natrum (1. Bd. S. 192) kann nach Graham in 5 bestimmt verschiedenen Zuständen erhalten werden, die am oben angeführten Ort näher beschrieben worden sind.

Phosphorsaures Natrum-Ammoniak wird chlorfrei erhalten, wenn man 286,6 Theile kryst. kohlens. Natrum und 70 Th. kohlens. Ammoniak in 700 Th. kochendem Wasser auflöst, die Auflösung mit Phosphorsäure sättigt, filtrirt und bis zum Salzhäutchen verdampft.

Acidum succinicum. (1. B. S. 196).

Die Bernsteinsäure besteht aus 4 At. Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff. Die aus der wässerigen Lösung krystallisirte Säure enthält 1 At. Wasser. Wird diese Säure langsam sublimirt, so verliert sie die Hälfte Wasser. Bei rascher Sublimation verliert sie eine größere Menge Wasser und geht, wenn sie öfter nach einander destillirt wird, in den wasserfreien Zustand über. Diese Umwandlung geschieht noch schneller und vollständiger durch Destillation der gewöhnlichen Bernsteinsäure mit wasserfreier Phosphorsäure. Die gewöhnliche Bernsteinsäure krystallisirt im reinen Zustande in weißen glänzenden Krystallen. Die sublimirte Säure mit ½ At. Wasser bildet sich, wenn, wie angegeben worden, die gewöhnliche Säure längere Zeit in einer Temperatur von 130—140° gelassen wird. Sie stellt vollkommen weiße, zarte, seidenglänzende Nadeln dar. Sie scheint in Wasser und in Alkohol weniger löslich zu seyn, als die aus ihrer Auflösung in Wasser krystallisirte Säure. Sie schmilzt bei 160°, sublimirt bei 140° und

Digitized by Google

siedet bei 242. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 145°, siedet bei 250° und zieht an der Luft das verlorne Wasser nur sehr langsam an. Sie ist in Wasser weniger löslich, in Alkohol und Äther aber stärker löslich, als die gewöhnliche Säure. Wird die sublimirte und die wasserfreie Säure in Wasser gelöst, so krystallisirt aus der Lösung wieder gewöhnliche Säure. Die wässerige Auflösung der Bernsteinsäure erleidet keine Veränderung. Für sich erhitzt, sublimirt sie unter den angeführten Erscheinungen.

In einer käuflichen Bernsteinsäure hat Schwenke (Arch. d. Ph. VI. S. 78) einmal 15 PC. Kalk gefunden. Diese theils auf nassem Wege, theils durch Erhitzung sehr leicht aufzufindende, bis jetzt noch nicht erwähnte Verunreinigung kann allerdings zum großen Theil aus dem Bernstein selbst herrühren, da sich ein Theil des darin enthaltenen bernsteins. Kalks bei Gewinnung der Säure mit unzersetzt sublimirt; indessen scheint die angegebene Menge hierzu fast zu bedeutend. Es kann aber auch eine zur Reinigung der Säure angewendete sehr kalkhaltige Thierkohle dazu beitragen.

Die Verfälschung roher Bernsteinsäure mit Weinsteinsäure erkennt man nach Röttscher am besten auf folgende Art: Man neutralisirt die Bernsteinsäure mit Ammoniak, vermischt die Flüssigkeit mit gleichen Theilen Spir. sulphurico-aethereus und überläßt sie einige Zeit der Ruhe. Das weinsteinsaure Ammoniak scheidet sich in Nadeln aus. Oft zeigte eine beim Verbrennen nur wenig Kohle hinterlassende Säure auf diese Art eine bedeutende Verunreinigung.

Wird trockner neutraler bernsteinsaurer Kalk einer trocknen Destillation unterworfen, so werden als Produkte erhalten: Kohlenwasserstoffgas, Kohlensäure und ein braunes, empyreumatisch riechendes Öl, aus letzterem wird durch Destillation bei 120° eine sehr dünnflüssige Flüssigkeit gewonnen, die den Namen Succion erhalten hat. Es soll aus 21 At. Kohlenstoff, 32 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff zusammengesetzt seyn; seine Eigenschaften sind noch nicht bekannt. — Wird Ammoniakgas mit wasserfreier Bernsteinsäure zusammengebracht, so bildet sich Wasser und ein weißer, schmelzbarer, flüchtiger Körper, das Bisuccinat, welches aus 2 At. Stickstoff, 8 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff besteht. In Wasser ist es sehr leicht löslich, weniger löslich in Alkohol und Äther. Aus der alkoholigen Auflösung wird es in deutlichen Krystallen erhalten. Mit Kalilauge gekocht, entwickelt sich Ammoniak unter Bildung von bernsteinsaurem Kali.

Acidum sulphuricum. (1. B. S. 201.)

Die gewöhnliche Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat) wird auch dadurch in wasserleere Schwefelsäure verwandelt, wenn man sie im Überschuß mit Antimonoxyd mäßig erhitzt, wodurch alles Wasser und alle überschüssige Säure verjagt wird, und trocknes schwefelsaures Antimon zurückbleibt; erhitzt

Digitized by Google

man nun letzteres in einer Retorte zum Dunkelrothglühen, so geht fast alle Schwefelsäure desselben im wasserfreien Zustande über.

Die wasserfreie Schwefelsäure absorbirt die trocknen Gase von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, wenn sie damit über Quecksilber zusammengebracht werden und verwandelt sich damit in ein Liquidum, welches bei der Chlorwasserstoffsäure farblos, bei den beiden andern Säuren aber gefärbt ist, vermuthlich durch Oxydation einer geringen Menge von Wasserstoff, wodurch Brom und Jod in Freiheit gesetzt werden. Dagegen werden diese Gase von der wasserhaltigen, aber concentrirten Säure nicht absorbirt.

Eine sehr interessante Verbindung von schwefliger Säure mit wasserfreier Schwefelsäure hat Rose (Pogg. Ann. B. 39. S. 173) entdeckt, die wohl schwefelsaure schweflige Säure genannt werden kann, aus dem Grunde, weil die schweflige Säure darin die Stelle einer Basis vertritt und daraus durch alle Basen, selbst durch Wasser ausgetrieben werden kann. Sie wird durch Einleiten von schwefliger Säure, die vorher durch Chlorcalcium geleitet wurde, in ein bis auf 0° erkaltetes Gefäß, welches wasserfreie Schwefelsäure enthält, erhalten; dabei schmilzt die letztere, und die Verbindung wird flüssig, und kann von der übrigbleibenden festen Schwefelsäure abgegossen werden. Gegen Wasser ist sie so empfindlich, daß, wenn sie in ein Gefäß gegossen wird, welches nicht durch starkes Erhitzen und Einleiten von trockner Luft getrocknet worden ist, wenn es auch sonst trocken zu seyn scheint, ein Aufbrausen von der sich entwickelnden schwefligen Säure bewirkt wird, sobald sie die Wände des Glases berührt. Die neue Verbindung absorbirt Ammoniakgas und nimmt eine gelbliche Farbe an. Daraus entsteht eine Verbindung von wasserfreiem schwefelsaurem und schwefligsaurem Ammoniak, welches von Wasser gelöst wird, und die Lösung gibt mit Reagentien die specifischen Reaktionen, welche diesen Salzen angehören, z. B. mit Silbersalpeter einen weißen Niederschlag, der allmählich gelb, braun und zuletzt schwarz wird, woraus man das schwefligsaure Salz erkennt; und mit Chlorstrontian einen geringen Niederschlag, der durch Kochen vermehrt wird, wodurch das schwefelsaure Salz sich auszeichnet. Die schwefelsaure schweflige Säure ist aus 2 At. Schwefelsäure und 1 At. schweflige Säure zusammengesetzt.

Englische Schwefelsäure. (zu Seite 202 1. B.)

Bei der Darstellung der englischen Schwefelsäure durch's Verbrennen des Schwefels bildet sich, wenn sich in gewisser Höhe über dem Wasserstand irgend eine schräge Stelle in den Bleikammen findet, daselbst ein Absatz einer weißen Materie in geringer Menge. Dieselbe ist sehr sauer, zerfließt an der Luft, zu einer Flüssigkeit, welche reine Schwefelsäure ist, braust in Wasser heftig auf; es entweicht Salpetergas in Menge, und eine Lösung von Schwefelsäure bleibt zurück. Thomson fand diese Substanz zusammengesetzt aus 2 At. Schwefelsäure, 1 At. Salpetersäure und 1 At. Wasser; sie enthält aber auch schwefelsaures Blei beigemengt.

Digitized by Google

Gewöhnlich enthalten die im Handel vorkommenden sogenannten englischen Schwefelsäuren (jedoch nicht immer) kleine Mengen Salpetersäure oder salpetrige Säure, die sich durch Destillation nicht abscheiden lassen, sondern, wie Barruel (Journ. d. Chim. med. 2de S. II. 180) gefunden hat, zurückbleiben und bei der Destillation mit der übrigen Schwefelsäure übergehen. Eine solche Säure ist daher nicht zur Bereitung der rectifizirten Schwefelsäure geschickt und besitzt die Fähigkeit, Platin anzugreifen. Nach Wackenroder kommt auch rauchendes Vitriolöl mit dieser Verunreinigung vor. Man erkennt die salpetrige Säure oder Salpetersäure in der Schwefelsäure sehr leicht durch das oben bei der Salpetersäure angegebene Reagens, wobei man am besten auf die Weise verfährt, daß man eine halbe bis ganze Drachme der zu prüfenden Schwefelsäure in ein Probierglas gießt und dann die concentrirte Eisenvitriollösung tropfenweise so zusetzt, daß sie eine Schicht auf derselben bildet, welche etwa ¼ ihres Volumens ausmacht. Ist salpetrige Säure zugegen, so entsteht sogleich oder nach gelinder Bewegung des Glases eine mehr oder weniger starke rothe Zone, die sich lange unverändert erhält, auch mehrmals durch neue Bewegung wieder hervorgerufen werden kann.

Auch die rauchende Schwefelsäure kann man auf gleiche Weise prüfen; man muß aber anfangs die Tropfen einer weniger concentrirten Vitriollösung nur einzeln hinzusetzen. — Um die Schwefelsäure von Salpetersäure oder salpetriger Säure (die nach Wackenroder nur allein in der Schwefels. vorkommt) zu befreien, schlägt Barruel vor, sie mit Schwefel zu kochen. Am leichtesten wird die salpetrige Säure aber (nach Wackenroder) dadurch zerstört, daß man die damit verunreinigte Schwefelsäure mit kleinen Mengen Zucker kocht. Die anfangs sich schwärzende Flüssigkeit entfärbt sich bei fortgesetztem Erwärmen bis zum schwach Weingelben. Durch Zusatz von etwas rauchender Schwefelsäure befördert man die Zersetzung. Bei der Rectifikation ist dann aber das Destillat erst von da an, wo die Säure wieder entfärbt erscheint, und keine schweflige Säure mehr übergeht, als reine Säure zu betrachten.

Die anderweitigen Verunreinigungen der englischen Schwefelsäure sind im 1. B. S. 205 erwähnt worden. Das schwefelsaure Bleioxyd, welches sich in concentrirter Schwefelsäure vollkommen und in ziemlicher Menge auflöst, ist deshalb von keinem großen Nachtheil für die Anwendung der englischen Schwefelsäure, weil dieses Salz weder bei der Destillation der Schwefelsäure mit überdestillirt, noch die mit der Schwefelsäure entwickelten Säuren, wie Salz- und Salpetersäure, verunreinigt, noch in Auflösung bleibt, sobald die Säure mit Wasser hinreichend verdünnt wird. Gleichwie das schwefelsaure Bleioxyd aus seiner Auflösung in Salpeter- oder Salzsäure, aber nicht in Phosphorsäure, durch eine hinlänglich große Menge von Schwefelsäure vollständig gefällt wird, so geschieht dieses auch, wenn die Auflösung desselben in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser vermischt wird, wenn also dieselben Umstände, wie bei den andern beiden Auflösungen, eintreten. Man darf

Digitized by Google

daher nur die verdünnte Säure sich klären lassen, ehe man sie zu Fällungen benützt, um die Verunreinigung der Niederschläge mit Blei zu verhüten.

Das jetzt so häufige Vorkommen des Arseniks in der Schwefelsäure ist ein großes Hinderniß, dieselbe zu Fällungen und zu andern Arbeiten zu benutzen. Der Arsenik ist in der Schwefelsäure nach Wackenroder (Pharm. Centrbl. 1834. S. 499) theils als arsenige Säure, theils auch bis zu einem gewissen Grade als Arsenikſäure vorhanden. Durch Destillation ist die Säure nicht von dem Arsenik zu trennen, da die arsenige Säure flüchtig genug ist, um in dem Dampf von Schwefelsäure abzudampfen. In einer destillirten Schwefelsäure, die Wackenroder untersuchte, fand sich daher auch Arsenik vor (1 Pfund derselben gab einen Gran Schwefelarsenik). Die Menge des Arseniks der im Handel vorkommenden Sorten von englischer Schwefelsäure ist indessen sehr verschieden und hängt davon ab, ob der zur Fabrikation der Säure verwendete Schwefel mehr oder weniger arsenikhaltig ist. Dieser Arsenikgehalt der Schwefelsäure geht aus derselben in andere Präparate über, daher man eine solche arsenikhaltige Schwefelsäure vor ihrer Anwendung auf die S. 211 1. B. angegebene Weise von Arsenik befreien muß.

Vogel (Journ. f. prakt. Ch. IV. 233) hat mehrere Arten von Schwefelsäure auf ihren Arsenikgehalt untersucht und folgende Resultate erhalten: Schwefelsäure, welche durch trockne Destillation des Eisenvitriols gewonnen wird, ist frei von Arsenik; die durch Verbrennen des Schwefels bereitete enthält aber veränderliche Mengen arseniger Säure und gibt, wenn sie mit Schwefelwasserstoffgas behandelt wird, einen weißen und einen gelben Niederschlag, von welchen der letzte, welcher unterarseniges Sulfid ist, von kaustischem Arsenik aufgelöst wird, mit Zurücklassung des ersten, welcher Schwefel ist. Wird die Säure vor der Behandlung mit 4 Theilen Wasser verdünnt, so wird kein Schwefel, sondern nur Schwefelarsenik gefällt. Weniger verdünnte Schwefelsäure wird durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von schwefliger Säure zersetzt, und zwar um so mehr, je weniger sie verdünnt ist. Nach Vogel ist das Arsenik in der Schwefelsäure immer als arsenige Säure enthalten und nicht als Arsenikſäure. Wurde von 1 Pfund arsenikhaltiger Schwefelsäure ½ Pfund abdestillirt, so war das Destillat frei von Arsenik, was mit Wackenroders oben angeführten Angabe im Widerspruch steht. Der hierbei in der Retorte gebliebene Rückstand enthielt dagegen den ganzen Antheil an Arsenik. Einige Sorten rauchender Schwefelsäure werden nach der Destillation und Verdünnung mit Wasser durch Schwefelwasserstoffgas gefällt; aber das Gefällte ist reiner Schwefel und kommt von einer kleinen Portion schwefliger Säure her. Concentrirte Schwefelsäure kann beim Kochen ⅛ ihres Gewichts arseniger Säure auflösen.

Bei Darstellung des Acid. sulphur. rectificat., wozu man sich der Sicherheit wegen stets der rauchenden Nordhäuser Schwefelsäure zu bedienen hat, vermeidet man die Beschwerden, welche durch die anfangs übergehende wasserfreie Säure veranlaßt werden, am besten dadurch, daß man anfangs

Digitized by Google

etwas Schwefelpulver in die Vorlage gibt, wovon die flüchtige wasserleere Säure absorbirt wird.

Ueber Ermittlung der Schwefelsäure in gerichtlich-medizinischen Fällen.

Die Ermittlung der Schwefelsäure bei einer damit geschehenen Vergiftung ist sehr schwierig, da mehrere Umstände die Nachweisung der Schwefelsäure höchst unsicher machen, besonders wenn die Texturveränderung nicht vorhanden war, oder nicht beobachtet worden ist, oder wenn sie überhaupt in Zweifel läßt. In dem Magen ist stets freie Salzsäure und Milchsäure enthalten, die eine saure Reaktion geben, und die Fällung des schwefelsauren Baryts kann auch entstehen, wenn das Individuum ein schwefelsaures Mittelsalz als Abführmittel zu sich genommen hatte. Simon (Pogg. Annal. B. 40) hat 2 Methoden beschrieben, die man bei dergleichen Untersuchungen zu befolgen hat. Ist mehr Schwefelsäure vorhanden, als gerade hinreicht, die feuerbeständigen Basen zugegensеyender Salze vollkommen zu sättigen, so hat die Darstellung freier Schwefelsäure keine Schwierigkeit. Es werden nemlich die zu untersuchenden Substanzen auf ein Kolatorium gebracht, und der darauf verbleibende Rückstand so lange mit Wasser ausgesüßt, als die durchlaufende Flüssigkeit noch sauer reagirt. Letztere sucht man durch ein anhaltendes Digeriren und Erhitzen mit Salpetersäure zum Filtriren geneigt zu machen, nimmt von dem erhaltenen Filtrat etwa das Viertel oder die Hälfte, dampft es ein, trocknet es und glüht den Rückstand anhaltend in einem Porcellantiegel. Sollte die Kohle nicht vollkommen zu zerstören seyn, so zieht man den Rückstand so lange mit durch Salpetersäure angesäuertem Wasser aus, als noch etwas aufgenommen wird, und fällt die Schwefelsäure darin durch Barytauflösung, sammelt den schwefelsauren Baryt, glüht ihn und bestimmt sein Gewicht. Aus diesem schwefelsauren Baryt berechnet man nun die Menge Schwefelsäure, welche, als an feuerbeständige Basen gebunden zu betrachten, in der ganzen Quantität der zu untersuchenden Flüssigkeit zugegen ist. Hierauf fällt man in der rückständigen Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Baryt, sammelt, glüht und wägt den schwefelsauren Baryt, berechnet daraus die Quantität Schwefelsäure, welche überhaupt in der ganzen Flüssigkeit zugegen war und vergleicht die durch den ersten Versuch erhaltene Menge Schwefelsäure mit der durch den zweiten Versuch erhaltenen; was diese mehr Schwefelsäure angibt, ist bestimmt als freie Schwefelsäure zu betrachten. Um die Richtigkeit der Methode außer Zweifel zu stellen, wurde durch Versuche bewiesen, daß die schwefelsauren Salze des Kali, Natrum oder der Bittererde, wenn sie mit solchen organischen Substanzen, wie sie sich im Magen vorfinden, eingeäschert werden, sich nicht in Schwefelmetalle verwandeln, und daß eben diese schwefelsauren Salze von Ammoniaksalzen, wie Salmiak, nicht zersetzt werden, und daß kein schwefelsaures Ammoniak entweicht.

Digitized by Google

Ist die Schwefelsäure aber noch bei Lebzeiten des Vergifteten durch ein bindendes Antidot vollkommen neutralisirt worden, oder waren die in den zu untersuchenden Substanzen anwesenden feuerbeständigen Alkalien hinreichend, die Schwefelsäure zu sättigen, so ist von Simon eine andere Untersuchungsmethode angegeben worden, die sich darauf gründet, daß die schwefelsauren Salze in starkem Alkohol unauflöslich sind.

Um diese 2te Methode verständlich beschreiben zu können, ist es nöthig, die in dieser Beziehung von Simon angestellten Versuche mit anzuführen.

Eine Mischung organischer Stoffe, wie sie sich im Magen vorfinden können, wurde mit einer Quantität schwefelsaurer Salze, etwas Kochsalz und Salzsäure versetzt, in zwei gleiche Theile getheilt, und dem einen Theil (jeder betrug 4 Unzen) 10 Tropfen concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. Beide Flüssigkeiten reagirten sauer; beide ließen durch Baryt die Gegenwart von Schwefelsäure erkennen. Sie wurden nun ganz gleich, wie folgt, behandelt. Bei der Wärme des Stubenofens wurden sie verdampft, bis ein syrupartiger Rückstand blieb, und bis eine kleine Quantität, mäßig erhitzt, an eine darüber gehaltene Glasplatte einen Brasen anschlagen ließ, in welchem Silbersalpeter Salzsäure nachwies; sodann wurde etwa das Achtfache Alkohol von 96 PC. hinzugesetzt. Hierdurch präcipitirte sich ein großer Theil der Salze und organischen Materie, wie Leim, Schleim u. s. w. Die alkoholischen Flüssigkeiten blieben so lange stehen, bis sie durch erneuertes Ablagern von Salzen vollkommen klar geworden waren. Sie reagirten jetzt noch, jedoch wie auch früher, sehr ungleich sauer, die mit der freien Schwefelsäure versetzte bei weitem heftiger, als die andere. Die alkoholischen Flüssigkeiten wurden zum freiwilligen, durch sehr gelinde Wärme unterstützten Verdunsten hingestellt und nachdem etwa ⅔ verdunstet waren, auf den Rückstand wiederum das Achtfache Alkohol von 96 PC. gegossen. Die Flüssigkeiten trübten sich von neuem und schieden neben etwas organischer Materie eine kleine Quantität Salz ab, die sich bis dahin, wo jene klar geworden waren, noch vermehrt hatte. Die alkoholischen Flüssigkeiten, von denen die eine bedeutend sauer reagirte, wurden wiederum sehr gelind verdampft, bis zu ¼ des Rückstandes, und dann beiden bis zur stark alkalischen Reaktion kohlensaures Kali zugesetzt. Hierauf wurde weiter im Wasserbade bei erhöhter Temperatur gegen Ende unter Zusatz von etwas Salpetersäure, um das überschüssige kohlensaure Kali zu sättigen, und falls sich etwas Schwefelweinsäure gebildet hätte, diese zu zersetzen, verdampft, der Rückstand in Wasser aufgelöst, und in beiden Flüssigkeiten die Schwefelsäure durch Baryt gefällt. In beiden Flüssigkeiten fiel schwefelsaurer Baryt, in der, welche ursprünglich die freie Schwefelsäure enthielt, das Fünffache vom Gewicht des andern, jedoch nicht so viel, als den 10 Tropfen concentrirter Schwefelsäure entsprach.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die schwefelsauren Salze auf solche Weise nicht vollkommen entfernt werden können, daß aber die freie Schwefelsäure durch den großen Überschuß schwefelsaurer Baryterde als untrüglich dargethan angesehen werden muß, und diese Methode wird mit Er-

Digitized by Google

folg angewendet werden können, wenn man in der zu untersuchenden Flüssigkeit die Quantität der Salzbasen bestimmt, diese für einen Gegenversuch als an Schwefelsäure gebunden betrachtet, eine für die Quantität der zu untersuchenden Flüssigkeit berechnete Menge schwefelsaurer Salze in dem entsprechenden Verhältniß Wasser löst und diese beiden Flüssigkeiten dann, wie oben, behandelt. Fällt am Schluß der Untersuchung die Menge des schwefelsauren Baryts in der zu untersuchenden Flüssigkeit größer aus, als in der zum Gegenversuch bestimmten, so darf man freie Schwefelsäure als gegenwärtig gewesen annehmen.

Ammoniakalische Salze kommen im Magensafte und den diesen Flüssigkeiten verwandten nur als unbedeutende Spuren vor; es sey denn, sie wären von außen herein gebracht worden. Nun ist aber das schwefelsaure Ammoniak weder Arzneimittel, noch ein in der Technik oder in Künsten benutztes Salz, daher nicht wohl anzunehmen, daß es zu einem Zweck innerlich angewendet werden sollte. Nur da, wo die Schwefelsäure schon längere Zeit chemisch auf die organischen Theile wirken konnte, und durch einen Akt der prädisponirenden Verwandtschaft Ammoniak erzeugte, oder, wo solches als Produkt chemischer Entmischung auftritt, ist es möglich, bei der Untersuchung auf schwefelsaures Ammoniak zu stoßen.

Ferrum sulphuricum oxydatum. (1. B. S. 243.).

Das sehr schwierige vollständige Austrocknen des schwefelsauren Eisenoxyds läßt sich nach Wittstein (B. Rep. B. 223) erleichtern, wenn man zu der eingedickten heißen Masse etwas kaltes Wasser schüttet. Es tritt eine plötzliche Erstarrung ein, und man kann viele feste, schmutzigweiße, zerfließliche Stücke herausnehmen, welche man bei gelinder Wärme trocknet.

Eine concentrirte Lösung von schwefels. Eisenoxyd kann bei 80° R. erhitzt werden, ohne sich zu trüben. Nicht so verdünnte, welche beim Kochen einen Niederschlag fallen läßt, der, bei 80° getrocknet, ein leichtes dunkelorangengelbes Pulver darstellt, das in Wasser völlig unlöslich, aber in Säuren ziemlich leicht löslich ist. Es stellt ein basisches schwefelsaures Eisenoxyd dar, welches bei einer Temperatur, welche noch nicht die Dunkelrothglühhitze erreicht, sein Wasser verliert und sich in ein dunkelbraunes Pulver verwandelt. In der Glühhitze verliert es die Schwefelsäure und läßt Eisenoxyd zurück. — Wenn man eine Auflösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd mit einer Auflösung von neutralem schwefelsauren Kali vermischt und erhitzt, so erhält man dasselbe basisch-schwefelsaure Eisenoxyd, ohne daß ein Theil des Kalis in die Vereindung eingeht. Nur vermehrt sich die Menge des Niederschlags wegen des erhöhten Kochpunktes.

Digitized by Google

Hydrargyrum sulphuricum. (1. B. S. 245.)

Geisler (Archiv d. Pharm. 146. S. 115) hat über die zweckmäßigste Bereitungsart des neutralen und basischen schwefelsauren Queckſilbers Versuche angeſtellt, aus denen ſich ergibt, daß, wenn bei der Darſtellung des neutralen ſchwefelſauren Queckſilberoxyds aus metalliſchem Queckſilber und Schwefelſäure, von letzter nur ſo viel angewendet wird, als nach der Rechnung nöthig iſt, ein bedeutender Verluſt ſtattfindet, da ſich anfänglich immer Schwefelſäure verflüchtigt, und deren Abweſenheit ſpäter eine Verflüchtigung von Queckſilber nachzieht. Ein Verluſt des Queckſilbers wird aber dadurch vermieden, daß man das Verhältniß der Schwefelſaure zum Queckſilber ſo weit überſchreitet, daß auf 3 Theile Queckſilber 5 Theile Schwefelſäure kommen.

In concentrirter Schwefelſäure iſt das Queckſilberoxyd nur wenig auflöslich, bei einem großen Überſchuß des erſtern entſteht ſaures ſchwefelſaures Queckſilberoxyd, das durch Verdampfen und Erhitzen in neutrales ſchwefelſaures Queckſilberoxyd zurückgeführt werden kann. — In verdünnter Schwefelſäure geht das Queckſilberoxyd zum Theil in Mineralturpeth über; beim Zuſatz einer größern Menge derſelben entſteht eine Auflöſung von ſaurem ſchwefelſaurem Queckſilberoxyd, das ſich durch Abdampfen und Erhitzen ebenfalls in neutrales ſchwefelſaures Queckſilberoxyd zurückführen läßt. In kaltem Waſſer geht das neutrale ſchwefelſaure Queckſilberoxyd nicht (oder vielmehr nur allmählich) in unauflöslichen Mineralturpeth und auflösliches ſaures ſchwefelſaures Queckſilberoxyd über; unter Anwendung von heißem Waſſer oder bei eintretender Erwärmung findet dieſer Übergang ſogleich ſtatt. Aus ſalpeterſaurer Queckſilberoxydauflöſung wird durch ſchwefelſaures Natrum Mineralturpeth abgeſchieden, doch ebenfalls erſt nach Erwärmung der Flüſſigkeit.

Der Mineralturpeth (Hydrarg. sulph. flav.) kann nun nach Geisler am beſten nach folgenden 2 Methoden bereitet werden:

1.) Man kocht 3 Theile Queckſilbermetall mit 5 Theilen Schwefelſäure von 1,85 ſp. G., bis die Entwicklung ſchwefligſaurer Dämpfe aufgehört hat und alles in eine trockne weiße Maſſe übergegangen iſt. Dieſe wird zerrieben, mit deſtillirtem Waſſer übergoſſen und bis zum Sieden erhitzt, der gelbe pulvrige, in Mineralturpeth beſtehende Rückſtand ausgeſüßt und getrocknet. Man wird ungefähr eben ſo viel erhalten, als man metalliſches Queckſilber angewendet hat.

2.) Queckſilberoxyd wird in ſo viel Salpeterſäure aufgelöſt, daß ſich die mit Waſſer verdünnte Auflöſung nicht trübt. Sie wird filtrirt, mit einer Auflöſung von ſchwefelſaurem Natrum vermiſcht, erwärmt, und der Niederſchlag abgeſondert. Dieß Vermiſchen mit Glauberſalzauflöſung, Erwärmen und Abſondern des Niederſchlags wird ſo lange fortgeſetzt, als noch Niederſchläge entſtehen, die ausgeſüßt und getrocknet den Mineralturpeth darſtellen.

Digitized by Google

10 Theile Queckſilberoxyd liefern ungefähr 3 Theile Mineralturpeth. Die Beſtandtheile des baſiſchen ſchwefelſauren Queckſilberoxyds ſind 3 At. Queckſilberoxyd und 1 At. Schwefelſäure.

Acidum tartaricum. (1. B. S. 250.)

Sehr oft iſt die durch Zerlegung des weinſteinſauren Kalks mittelſt Vitriolſäure dargeſtellte Flüſſigkeit bräunlich gefärbt, ſo daß ohne vorhergehende Entfärbung nur eine gelbe Weinſteinſäure erhalten wird. Durch Behandlung mit Kohlenpulver oder durch Salpeterſäure kann zwar, wie 1. B. S. 251 angegeben worden, die Flüſſigkeit entfärbt werden; allein dieſe Entfärbung geſchieht leichter und ohne allen Verluſt durch chlorſaures Kali, welches auch ſchon am angeführten Ort zur Entfernung der durch die Hitze veränderten Weinſteinſäure, die ſich den Kryſtallen anhängt, empfohlen worden iſt. Zu drei Pfunden in Auflöſung befindlicher, ziemlich braungefärbter Weinſteinſäure ſetzt man 2 Gran chlorſaures Kali und läßt einen Tag digeriren. Nach dieſer Zeit wird die Flüſſigkeit eine hell-weingelbe Farbe angenommen haben und, nachdem man ſie zuvor von dem entſtandenen Weinſtein getrennt und zur Kryſtalliſation abgeraucht hat, ein farbloſes Präparat liefern, was auch bei den beiden folgenden Anſchüſſen noch der Fall ſeyn wird. Die jetzt dunkelbraun gefärbte Mutterlauge, nochmals mit 2 Gran chlorſaurem Kali behandelt, wird ebenfalls noch eine recht brauchbare Säure liefern. Die Wirkungsart des chlorſauren Kalis ſcheint darauf zu beruhen, daß ſich das Kali mit der Weinſteinſäure verbindet, die freigewordene Chlorſäure aber von der freien Weinſteinſäure in Chlor und Sauerſtoff zerlegt wird; das Chlor verwandelt ſich nun auf Koſten eines Antheils Waſſers in Salzſäure, und der Sauerſtoff des zerlegten Waſſers ſowohl, als der mit dem Chlor verbunden geweſene Sauerſtoff vereinigen ſich mit dem Kohlenſtoff, d. h. dem färbenden Antheil der Weinſteinſäure zu Kohlenſäure, welche entweicht.

Die bei 120° geſchmolzene und zu einer weißen Maſſe erſtarrten Weinſteinſäure iſt in Metaweinſteinſäure verwandelt worden. Dieſe Umwandlung der Weinſteinſäure erfolgt unter Aufſchäumen, wobei etwas Waſſer entweicht. — Beim gelinden Erwärmen mit Vitriolöl wird die Weinſteinſäure ſogleich in ſchwefligſaures Gas, Kohlenſäure, Waſſer und Eſſigſäure verwandelt. Durch Behandlung der gepulverten Weinſteinſäure mit Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur bildet ſich eine eigenthümliche Säure, Schwefelweinſteinſäure genannt. Dieſe Säure wird in Kryſtallen erhalten, wenn man die durch Einwirkung der Vitriolſäure auf die Weinſteinſäure erhaltene ſyrupartige Maſſe mit Kreide ſättigt, die Kalkerde durch Sauerkleeſäure ausfällt, und die von dem Niederſchlag getrennte Flüſſigkeit zum Kryſtalliſationspunkt verdampft. Sie bildet mit den Alkalien und alkaliſchen Erden kryſtalliſirbare, auflösliche Salze.

Die vorerwähnte Metaweinſäure, welche, wie angegeben worden iſt, durch Erhitzung der kryſtalliſirten Weinſäure (am beſten in einem

Digitized by Google

Ölbade) bei 120° erhalten wird (die Bildung der Metaweinsäure ist vollständig erfolgt, wenn ein Tropfen der geschmolzenen Masse, auf einen kalten Körper gebracht, zur glasartigen durchsichtigen Masse erstarrt), erscheint in ihrem reinen Zustande als eine wasserklare, glasartige, spröde Masse, ohne alle Zeichen von Krystallisation und ist um so leichter im Wasser auflöslich, je niedriger die Temperatur war, bei welcher sie erhalten wurde. Hat die Erhitzung länge gedauert, so wird die Säure beim Übergießen mit Wasser zuerst gelatinös und bedarf längere Zeit zur vollständigen Lösung. Aus der Luft nimmt sie Wasser auf, theilweise zu einem klebrigen Syrup zerfließend; zugleich aber wird die Masse trübe und krystallinisch und zuletzt ganz fest unter Bildung von Weinsteinsäure. Wird sie im Überschuß zu einer Kalilösung gesetzt, so entsteht anfangs kein Niederschlag; nach einiger Zeit aber setzt sich ein Salz (Weinstein?) in körnigen Krystallen ab. Im wasserfreien Zustande besteht die Metaweinsäure aus 4 At. Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff, ist demnach von gleicher Zusammensetzung mit der Weinsteinsäure, also mit derselben isomer. Erdmann (Journ. für prakt. Ch. 9. S. 256) hält die Metaweinsäure für identisch mit der aus Zucker erhaltenen, zeither für Äpfelsäure gehaltenen Zuckersäure, welcher Ansicht aber die Versuche von Heß und Thaulow (s. Annal. der Pharmac. 16. B. S. 1. und 17. B. S. 113) entgegenstehen, nach welcher die Zuckersäure eine andere elementare Zusammensetzung zeigt (s. unten bei Saccharum), als die Metaweinsäure.

Eine Auflösung der Weinsteinsäure in Alkohol krystallisirt nach dem Eindampfen und Erkaltenlassen nicht mehr (s. 1. B. S. 253), liefert aber nach Trommsdorff, mit Kalk gesättigt, weinsteinsaure Kalkerde und eine Flüssigkeit, in welcher Weinsteinsäure, Alkohol und Kalk befindlich sind. Über die dabei entstehende Weinsteinweinsäure wird bei Alkohol das Nöthige angeführt werden.

Kali tartaricum acidum. (1. B. S. 255.)

Der Weinstein enthält bekanntlich immer einige Procente weinsteinsaure Kalkerde (1. B. S. 255); selbst der sogenannte kalkfreie, aus Italien kommende Weinstein ist keineswegs frei davon. Stürenberg (Arch. d. Ph. 14. B. S. 284) gibt ein Verfahren an, sich zu einem billigen Preise kalkfreien Weinstein zur Darstellung der verschiedenen weinsteinsauren Salze zu verschaffen, welches in Folgendem besteht: Gewöhnliche feingepulverte Weinsteinkrystalle werden mit einer gleichen Gewichtsmenge Wasser, dem man vorher auf jedes Pfund in Arbeit genommenen Weinstein ungefähr eine Unze gewöhnliche schwefelsäurefreie Salzsäure zersetzt, in einem Kolben eine Stunde hindurch unter Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht, hierauf die Mischung bis zum Erkalten umgerührt, dann die Flüssigkeit vom Weinstein abgegossen, und derselbe so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis Silbersalpeter in dem Waschwasser keine Salzsäure mehr anzeigt. Der Rück-

Digitized by Google

ſtand ſtellt getrocknet einen chemiſch reinen Weinſtein dar. Aus der Flüſſigkeit und den Waſchwäſſern kann man durch eine filtrirte Löſung des bei der Salmiakgeiſtbereitung gewonnenen Chlorcalciums weinſteinſaure Kalkerde fällen, die auf Weinſteinſäure zu benutzen iſt. — Ganze Weinſteinkryſtalle laſſen ſich durch Kochen mit Salzſäure nicht ganz von Kalk befreien. In Weinſteinraffinerien könnte man die kochende Weinſteinlöſung vor der letzten Kryſtalliſation mit Salzſäure verſetzen. — Vierfach weinſteinſaures Kali (analog dem vierfach ſauerkleeſauren Kali) bildet ſich bei dieſem Verfahren nicht.

Tartarus ammoniatus. (1. B. S. 264.)

Die S. 265. 1. B. beſchriebene Methode, dieſes Salz durch Auflöſen von Weinſtein in Salmiakgeiſt in der Kälte zu bereiten, fand Wittſtein (B. Rep. 11. S. 215) ebenfalls praktiſch; allein der dazu zu verwendende Salmiakgeiſt darf nicht zu ſtark ſeyn, da ſich ſonſt der zur Sättigung nöthige Weinſtein nicht in der Flüſſigkeit aufgelöſt erhalten kann, was doch wegen Abfiltriren des ausgeſchiedenen weinſteinſauren Kalks nöthig iſt; am zweckmäßigſten iſt ein Salmiakgeiſt von 0,960 ſpec. Gewicht. 4 Pfund deſſelben enthalten 14,3 PC. an reinem Ammoniak und erfordern etwa 6 Pf. Weinſtein zur Sättigung.

Tartarus stibiatus. (1. B. S. 270.)

Wittſtock hat ein Verfahren zur Darſtellung des Brechweinſteins beſchrieben (ſ. Berl. Jahrb. 39. S. 79), das von dem in der Pharm. Londinens. und dem S. 272 1. B., von Pfaff angegebenen Verfahren etwas abweicht. Es iſt folgendes: 2 Pfund Schwefelſäure, mit 2 Pf. Waſſer verdünnt, gießt man auf eine Miſchung von 2 Pfund Schwefelantimon und 1 Pf. Salpeter und erwärmt, bis die Maſſe weiß geworden iſt. Im Großen wird von ſelbſt Wärme genug frei. Man entfernt nun die entſtandene arſenige Säure, ſchwefelſaures Blei (?) Kupfer und Eiſen durch Auswaſchen mit Waſſer und trägt dann das rückſtändige feuchte Gemeng von baſiſch ſchwefelſ. Antimonoxyd und Schwefel nebſt 2 Pfund gepulvertem Weinſtein in 10 Pfund kochendes Brunnenwaſſer, läßt noch ½ Stunde kochen und filtrirt dann durch einen leinenen Spitzbeutel. Das heiße Filtrat läßt man unter ſtetem Umrühren erkalten. Der mehlartig ausgeſchiedene Brechweinſtein wird mit kaltem Waſſer abgeſpült. Mutterlaugen und Ausſüßwaſſer vermiſcht man mit kohlenſ. Kali bis faſt zum Verſchwinden der ſauren Reaktion, dampft wieder ab und erhält ſo außer neuen Mengen Brechweinſtein noch ſchwefelſaures Kali, Gyps und bei der letzten Kryſtalliſation auch Tart. natronat. als Beweis, daß die Pottaſche oft natrumhaltig iſt. Die Mutterlauge enthält freie Weinſäure in Folge der Zerſetzung des im Weinſtein enthalten geweſenen weinſauren Kalks durch die Schwefelſäure. Wenn aber dieß auch nicht der Fall wäre, würde der Kalizuſatz doch wegen der aus dem baſiſch ſchwe-

Digitized by Google

felf. Antimonoxyd frei werdenden Schwefelsäure rathsam seyn. — Ohne Anwendung des Kalizusatzes erhält man von 6 Pf. Schwefelantimon 7½ Pfund, mit demselben 8¼—9 Pf. Brechweinstein. — Der so bereitete Brechweinstein hat sich in einer zugeschmolzenen Glasröhre über ein Jahr völlig klar erhalten, ohne ein email- oder porcellanartiges Ansehen zu bekommen.

Nach Audouard (s. Ph. Centr. Bl. 1838. S. 478) enthalten die grünlichgelben syrupsdicken Mutterlaugen, welche man als Rückstand von der Bereitung des Brechweinsteins aus reinem Antimonoxyd sowohl, als aus Vitr. antim. erhält, viel neutrales weinsaures Antimonoxyd. Man braucht sie nur mit weinsaurem Kali zu versetzen, um Krystalle von Brechweinstein zu erhalten. Neben dem neutralen weinsauren Antimonoxyd ist noch etwas Brechweinstein und, wenn kupferne Gefäße gebraucht wurden, weinsaures Kupferoxyd vorhanden. Man entfernt letzteres durch Versetzung der Mutterlauge mit etwas Alkohol von 34°, wodurch es als grünliche, schwere, leicht abzusondernde Masse ausgeschieden wird. Nach Ausscheidung des weinsauren Kupferoxyds bewirkt weiterer Alkoholzusatz eine Fällung von äußerst fein zertheiltem Brechweinstein.

Das als Gegenmittel bei einer Vergiftung mit Brechweinstein empfohlene Chinadecokt (s. 1. B. S. 274) hebt jedoch nach Toulmouche (Ph. Centr. B. 1838. S. 306) die Wirkung des Brechweinsteins nicht auf. In Pulver dagegen scheint China eher eine hindernde Wirkung zu haben. Auf wenig Brechweinstein wirkt Chinadecokt gar nicht; erst bei gesättigter Lösung bewirkt es eine theilweise Zersetzung und Antimonoxyd fällt nieder; doch bleibt Brechweinstein unzersetzt, um sicher zu wirken. — Ebenso wenig, wie China, oder wie das ebenfalls geprüfte schwefelsaure Chinin, hindern andere gerbstoffhaltige oder bittere Stoffe, z. B. Kino, Rad. Ratanhiae die Wirkung des Brechweinsteins auf eine bestimmte Weise. — Dagegen vernichtet Galläpfeldecokt, welches der Tart. emet. noch bei ziemlicher Verdünnung zersetzt, die Wirkung desselben; noch vollständiger Galläpfelpulver. Nicht aber thut dieß chemisch reiner Gerbstoff. — Nach diesen Versuchen scheint es eigentlich die Gallussäure zu seyn, welche die aufhebende Wirkung mancher der genannten Stoffe bedingt, und nicht der Gerbstoff. — Übrigens ist es bekannt, daß der Brechweinstein durch gerbstoffhaltige Flüssigkeiten (wenigstens zum Theil) zersetzt wird.

Über die chemische Ermittlung des Brechweinsteins und anderer Antimonpräparate bei damit vorkommenden Vergiftungen wird bei Antimonium das Nöthige erwähnt werden.

Aether. (1. B S. 278.)

Zur Erzeugung des Äthers aus Alkohol können außer Schwefelsäure auch andere Säuren, wie z. B. Phosphorsäure, Arsenikſäure, Boronfluorid

Digitized by Google

(Fluorborongas) dienen. Bei Anwendung des Borofluorids bleibt im Rückstande Borsäure und Borofluorwasserstoffsäure, und man erhält, wie bemerkt, außer Äther kein anderes Produkt. Das Boron hat sich demnach mit Sauerstoff zu Borsäure, das Fluor mit Wasserstoff und Boron zu Borofluorwasserstoffsäure verbunden; es ist die nemliche Zersetzung vorgegangen, wie wenn man Borofluorid in Wasser geleitet hätte. Es ist daher klar, daß hier dem Alkohol Wasser oder seine Bestandtheile entzogen worden sind, und daß die Erzeugung des Äthers durch Borofluorid ganz einfach auf der Ausscheidung von Wasser aus dem Alkohol beruht. Bei den übrigen Säuren ist jedoch dieser Vorgang nicht ganz so einfach, da es bewiesen ist, daß concentrirte Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsenikſäure bei dem bloßen Mischen mit Alkohol diesen schon zerlegen. Betrachtet man den Alkohol aus Äther und Wasser zusammengesetzt, so tritt ein Theil dieser Säuren an den Äther, mit welchem sie eine sogenannte Weinsäure, Weinschwefelsäure ꝛc. bilden, während eine andere Portion mit dem Wasser eine Verbindung eingeht.

Obwohl schon im 1. B. S. 283 die Theorie der Ätherbildung nach Liebigs Ansicht in der Kürze vorgetragen worden ist, so halte ich doch für nöthig, noch einmal darauf zurückzukommen, und die hierauf bezügliche Stelle aus Liebigs und Poggendorffs Handwörterbuch der Chemie 1. B. S. 111 hier wörtlich einzuschalten.

„In der Äthermischung hat man also, heißt es an der angeführten Stelle, ein Gemenge von Ätherschwefelsäure mit verdünnter Schwefelsäure; genaue Versuche haben gezeigt, daß sich bei Vermischung von Vitriolöl mit Alkohol gerade die Hälfte der Schwefelsäure in Ätherschwefelsäure (so wird nehmlich jetzt die Weinschwefelsäure genannt) verwandelt, und daß sich diese Menge beim Erhitzen noch vermehrt. Es ist ferner erwiesen, daß die Menge der Ätherschwefelsäure in der Mischung bei der Destillation in demselben Verhältniß abnimmt, als sich Äther gebildet hat. Daraus geht dann mit völliger Gewißheit hervor, daß die Entstehung des Äthers durch Säuren auf der Bildung und Zersetzung der entstandenen Ätherſauren (Weinsäuren) beruht; bei der Temperatur, bei welcher die Mischung siedet, zerlegt sich die Ätherschwefelsäure in Äther, welcher übergeht, und in wasserfreie Schwefelsäure, die sich in den Wassergehalt der vorhandenen verdünnten Schwefelsäure theilt. Das Verhalten der Ätherschwefel- und Ätherphosphorsäure beweist, daß diese Erklärung dem wahren Vorgang vollkommen entspricht, denn diese Säuren, für sich im concentrirten Zustande bis zur Temperatur der kochenden Äthermischung erhitzt, zerlegen sich in Äther, Alkohol und in wasserhaltige Säuren. Bei einer höhern Temperatur tritt Zersetzung ein. Eine Mischung von concentrirter Phosphorsäure mit Alkohol liefert auch nicht mehr Äther, als die in derselben entstehende Weinphosphorsäure für sich allein. Phosphorsäure und Arsenikſäure vermögen nur eine beschränkte Menge Alkohol in Äther zu verwandeln, denn diese Eigenschaft hört auf, wenn diese Säuren eine bestimmte Menge Wasser aufgenommen haben, indem damit ihre Fähigkeit, den Alkohol zu zerlegen, d. h. Ätherſauren zu bilden, aufhört. Dieser Fähigkeit

Digitized by Google

wird noch dadurch eine Grenze gesetzt, daß bei der Temperatur, bei der sich die Ätherphosphorsäure zerlegt, kein freier Alkohol mehr vorhanden ist. Man kann mit Phosphorsäure nur sehr kleine Mengen Alkohol auf einmal in Äther verwandeln, und auf 8 Theile syrupdicke Phosphorsäure, die man nach und nach mit 5 Theilen Alkohol in Berührung gebracht hat, erhält man nur 1 Theil Äther. — Die Schwefelsäure behält hingegen ihre Eigenschaft, Alkohol in Äther zu verwandeln, bis ins Unendliche fort, und die Ursache liegt darin, daß der Temperaturgrad, bei welchem sich die Ätherschwefelsäure zerlegt, dem Siedpunkt der verdünnten Schwefelsäure sehr nahe, aber nicht gleich ist, und daß schon eine mit 50 PC. Wasser verdünnte Schwefelsäure den Alkohol in Äther, d. h. in Ätherschwefelsäure und Wasser zu zerlegen vermag. — Die Ätherbildung fängt in der Äthermischung an bei 124 bis 126°; sie ist am stärksten bei 140. Bei 124 bis 126° geht Äther mit Alkohol gemischt, bei 140 geht Äther und Wasser über. Die concentrirte Schwefelsäure enthält 18¼ PC. Wasser; sie kocht bei 320, indem sie unverändert überdestillirt; setzt man auf 100 noch 37 Theile Wasser zu, so siedet die Mischung bei 163—170, fährt man fort, auf 100 noch 55 Theile Wasser zuzusetzen, so kocht sie bei 135 bis 144, und setzt man auf 100 noch 74 Theile Wasser zu, so kocht sie bei 118 bis 122. Bei dem Sieden der verdünnten Säuren entweicht bekanntlich nur Wasserdampf, und keine Schwefelsäure, und die Temperatur, bei welcher die Mischung zum Kochen kommt, drückt den Punkt aus, wo die Elastizität des Wasserdampfs gleich ist dem Druck der Atmosphäre.

Zum Verdampfen des Wassers ist aber, wie bekannt, das Sieden durchaus nicht nöthig; es verdampft bei allen Temperaturen unter 100 C., und zwar wird stets eine dem Wärmegrade entsprechende Menge Wasserdampf gebildet; bei 20° mehr wie bei 10°. — Bei der Ätherbildung hat man nun auf der einen Seite eine Verbindung von Äther mit wasserfreier Schwefelsäure (Ätherschwefelsäure), auf der andern eine Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser (verdünnte Schwefelsäure). Bei allen Temperaturen über 124 zerlegt sich die Ätherschwefelsäure in Äther, welcher weggeht, und in wasserfreie Schwefelsäure, welche sich mit der vorhandenen wasserhaltigen vereinigt. In dem Moment, wo sich der Äther von der wasserfreien Schwefelsäure trennt, kann er mit Wasser sich nicht verbinden, indem die wasserfreie Schwefelsäure sich alles freien Wassers in seiner unmittelbaren Umgebung bemächtigt. Während aber der Ätherdampf durch die heiße verdünnte Schwefelsäure streicht, wird von dieser eine gewisse Menge Wasser abgegeben werden; bei dem Abkühlen wird sich Äther und Wasser verdichten. Äther und Wasserdampf bilden sich nämlich nicht gleichzeitig, sondern der erstere früher als der letztere. Bei dem Kochen der Äthermischung ist die constante Temperatur, bei welcher lediglich Äther und Wasser überdestillirt, 140. Setzt man dieser Mischung Alkohol zu, so daß ihr Siedpunkt auf 130 oder auf 124 erniedrigt wird, so destillirt Äther und Alkohol über; setzt man derselben Mischung anstatt des Alkohols Wasser zu, so daß ihr Siedpunkt auf die-

Digitized by Google

ſelbe Temperatur, nämlich auf 124, fällt, ſo erhält man beim Deſtilliren keine Spur Äther, ſondern lediglich Alkohol; läßt man beſtändig Waſſer zufließen, ſo daß die Temperatur ſich nicht über 124 erhöhen kann, ſo verſchwindet zuletzt alle Ätherſchwefelſäure, und es bleibt nur verdünnte Schwefelſäure. Die Urſache davon iſt leicht einzuſehen. Wenn der Miſchung Waſſer zugeſetzt worden iſt, ſo daß eine verdünnte Schwefelſäure entſteht, deren Siedpunkt mit der Temperatur zuſammenfällt, bei welcher die Ätherſchwefelſäure ſich zerlegt, ſo muß bei dem Sieden gleichzeitig an allen Punkten Äther und Waſſerdampf gebildet werden. Wenn aber Äther und Waſſerdampf im Entſtehungsmoment mit einander zuſammentreffen, ſo vereinigen ſich beide und bilden Alkohol, wobei die Ätherſchwefelſäure verſchwindet.

Bei der Ätherbereitung miſcht man am zweckmäßigſten 9 Theile Schwefelſäure mit 5 Theilen Alkohol, oder 100 Theile Schwefelſäure mit 55 Theilen Alkohol von 15 PC. Waſſergehalt. Beide vertheilen ſich untereinander auf folgende Weiſe. Man hat

66,5 Schwefelſäure, verbunden mit 28 Äther zu Ätherſchwefelſäure
33,5 Schwefelſäure, verbunden mit 13,7 Waſſer zu verd. Schwefelſäure
100 — ferner 13,3 freien Alkohol
55 — Alkohol von 15 PC. Waſſergehalt.

Von den 13,7 Theilen Waſſer, welche ſich mit ⅔ der angewandten Schwefelſäure verbunden haben, waren 6,7 Theile mit den 28 Theilen Äther zu Alkohol verbunden, und 7 Theile waren mit dieſen 34,7 Theilen Alkohol gemengt. Man hat hier ferner angenommen, daß alles Waſſer, welches die mit dem Äther verbundene Schwefelſäure als Hydrat enthielt, an die gebildete Ätherſchwefelſäure gebunden bleibt. — Als Reſultat dieſer Berechnung ſtellt ſich heraus, daß die Miſchung neben der Ätherſchwefelſäure und dem freien Alkohol eine verdünnte Schwefelſ. enthält, in welcher auf 33,3 Theile Schwefelſ. nicht mehr als 13,7 Waſſer, oder auf 100 Theile Schwefelſ. 40 Theile Waſſer vorhanden ſind. Nimmt man an, daß ſich zu dieſer verdünnten Schwefelſäure das Waſſer addirt, welches die 13,3 Theile Alkohol beigemengt enthalten, nämlich noch 2 Theile, ſo enthält die verdünnte Säure auf 100 Schwefelſ. 47,2 Theile Waſſer. Dieſe verdünnte Schwefelſ. kann nach den oben angegebenen Beſtimmungen bei 140° (nämlich bei der Temperatur, bei welcher die Miſchung Äther gibt), nicht ſieden, ſie gibt aber eine Quantität Waſſer ab, welche ihrer Tenſion bei dieſer Temperatur entſpricht. — Die Temperatur, bei welcher die angegebene Äthermiſchung zu kochen anfängt, iſt niedriger als 140. Dieß kann natürlich nicht anders ſeyn, indem freier Alkohol vorhanden iſt, wodurch der Siedpunkt herabgeſtimmt wird. Im Anfang deſtillirt auch ein Gemiſch von Äther mit Alkohol, und erſt wenn kein Alkohol mehr kommt, ſteigt ſie bis auf 140°.

Digitized by Google

Die Zersetzung der Ätherschwefelsäure wird durch ein Übermaaß von Schwefelsäure aufgehalten. Wenn man z. B. 3 Theile Vitriolöl mit 1 Theil Alkohol vermischt, so kann diese Mischung bis auf 150 erhitzt werden, ehe sich Äther bildet; nimmt man 4 Theile Schwefelsäure, so bildet er sich erst bei 170, aber unmittelbar über dieser Temperatur wirken die Bestandtheile des Äthers zerlegend auf die Schwefelsäure: es entwickelt sich neben dem Äther schweflige Säure, ölbildendes Gas, es scheidet sich Kohle ab, und ein Theil des Wassers der zerlegten Schwefelsäure destillirt mit dem Äther über. (Die Mischung steigt aber hierbei sehr bald über und eignet sich daher nicht gut zur Darstellung des ölbildenden Gases. Letzteres erhält man leichter aus einer Mischung von 6 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Alkohol. Die letztere verwandelt sich beim Erhitzen sehr bald in eine schwammige, schwarze, gelatinöse Masse, welche, ohne zu steigen, eine große Menge ölbildendes Gas, aber stets begleitet von schwefliger Säure, liefert. Die hier im Rückstand bleibende schwarze Masse hinterläßt nach dem Auswaschen eine wechselnde Menge einer feinen, schwefelsäurehaltigen Kohle).

Bei fortgesetzter Destillation der Äthermischung müssen dieselben Erscheinungen eintreten. In demselben Verhältniß, als Äther, und mit diesem Wasser, hinweggegangen ist, wächst das Verhältniß der rückbleibenden Schwefelsäure zu der noch vorhandenen Ätherschwefelsäure; es bedarf, um ferner Äther zu erhalten, einer immer steigenden Temperatur; bei 150 bis 160 erhält man noch Äther und Wasser, bei Temperaturen über 170 tritt schon Zersetzung ein. Wenn eine und dieselbe Menge Schwefelsäure, bis ins Unendliche fort, den nachfließenden Alkohol in Äther verwandelt, so muß nothwendig bei der Temperatur der Ätherbildung eben so viel Wasser überdestilliren, als der Alkohol als Hydrat enthält.

Genaue Versuche von Mitscherlich haben sich gezeigt, daß mit 80 Theilen Äther gleichzeitig 20,9 Wasser überdestilliren. Beide zusammen, geben mithin so genau, als es nur Versuche zulassen, das Verhältniß, in dem sich Äther und Wasser zu Alkohol verdichten.

Die Ätherbildung durch Schwefelsäure, auf die einfachste Art ausgedrückt, besteht also darin, daß sich bei 140° der Alkohol von der Schwefelsäure als Aether und Wasser, d. h. in dem nemlichen Verhältniß, worin beide Alkohol bilden, trennt. Wir wissen, daß der Aether von der Aetherschwefelsäure, und das Wasser von der verdünnten Schwefelsäure herrührt.

Nur wenn das Verhältniß des zufließenden Alkohols zu dem als Aether und Wasser übergehenden unverändert bleibt, behält die Schwefelsäure ihre ätherbildende Eigenschaft bis ins Unendliche fort. Kommt mit dem nachfließenden Alkohol mehr Wasser hinzu, als überdestillirt, so verliert die Schwefelsäure sehr bald ihr Vermögen, Aether zu bilden. Phosphorsäure und Arsenikſäure verhalten sich gegen Alkohol auf eine andere Art, als Schwefelsäure. Im Anfang, wo ihre Mischung mit Alkohol destillirt wird, verliert die neben der Aetherphosphorsäure entstehende verdünnte Phosphorsäure einen Theil

Digitized by Google

ihres Waſſers früher, als die Aetherphosphorſäure ſich zerlegt, und liefert ſie zuletzt Aether, ſo bleibt ein Phosphorſäurehydrat, welches ſelbſt bei dieſer hohen Temperatur kein Waſſer mehr abgibt; im Gegentheil wird ſchon hierbei ein Theil des Aethers zerſetzt in Weinöl und in Alkohol.

Auch van Mons (ſ. Ph. C. B. 1837. S. 659) hat eine Theorie der Aetherbildung aufgeſtellt, die ich aber hier nicht weiter erörtern kann, ſondern auf die angeführte Stelle verweiſen muß.

Bei der Rectification des Aethers, der vorher durch Schütteln mit Kalkmilch von der anhängenden Säure befreit iſt, bleibt, wie Wittſtein (B. Rep. 13. S. 230) beobachtet hat, in der Retorte ein ſauer reagirender Rückſtand. Die Unterſuchung zeigte, daß die ſaure Reaktion von freier Schwefelſäure herrührte. Wahrſcheinlich hat das freie Auftreten der Schwefelſäure darin ſeinen Grund, daß ſich beim Schütteln des Alkohol und ſchweflige Säure haltigen Aether mit Kalkmilch die ſchweflige Säure in Schwefelſäure verwandelt, welche letztere, auf den Alkohol wirkend, Aetherſchwefelſäure bildet, mit welcher ſich der Kalk verbindet. Der ätherſchwefelſaure Kalk bleibt in dem mit Waſſer geſättigten Aether aufgelöſt, wird aber bei der Rectification (durch die Hitze) zerſetzt, der Aether entweicht, ein Atom Schwefelſäure bleibt mit dem Kalk als ſchwefelſaurer Kalk verbunden und das andere Atom Schwefelſäure wird frei.

Das ſich bei Ende der Ätherdarſtellung bildende, im 1. B. S. 289 beſchriebene, ſchwere Weinöl, welches jetzt den Namen ätherſchwefelſaures Ätherol erhalten hat, kann direct dargeſtellt werden, obwohl im Verhältniß zu den angewandten Materialien, in geringer Menge, wenn man 2½ Th. Schwefelſäure mit 1 Th. Alkohol deſtillirt, oder wenn unter der Luftpumpe getrocknete ätherſchwefelſaure Alkalien für ſich der Deſtillation unterworfen werden. Es iſt aus 1 At. Ätherſchwefelſäure und 1 At. Ätherol (leichtem Weinöl = 4 Kohlenſt. + 8 Waſſerſtoff) zuſammengeſetzt. Erwärmt man ätherſchwefelſaures Ätherol mit Waſſer, ſo zerfällt es gänzlich in Ätherſchwefelſäure, die ſich im Waſſer löſt, und in Ätherol, welches ſich auf die Oberfläche des Waſſers begibt. Mit einer alkoholiſchen Löſung von Schwefelkalium erwärmt, entſteht ein ätherſchwefelſaures Salz, und die darüber ſchwimmende Flüſſigkeit enthält einen ſchwefelreichen, ölartigen Körper, den Zeiſe Thialöl genannt hat.

Es iſt ebenfalls im 1. B. S. 289 erwähnt worden, daß das leichte Weinöl (ſchwefelſäurefreies Weinöl) ein Gemenge von zwei Subſtanzen von einerlei Zuſammenſetzung iſt, einer feſten und einer flüſſigen. Ihres Zuſammenhangs mit den Ätherverbindungen wegen, hat die feſte den Namen Atherin, die flüſſige den Namen Atherol erhalten. Die feſte iſt auch unter dem Namen Weinölcampher bekannt. Das Atherin iſt glänzend weiß, bildet gewöhnlich lange, durchſichtige Prismen, iſt ziemlich hart, leicht

Digitized by Google

zerreiblich, zwischen den Zähnen knirschend; es besitzt keinen Geschmack, riecht beim Erwärmen dem Ätherol ähnlich, und ist in Alkohol, noch leichter in Äther löslich; sein spec. Gew. ist 0,980; es schmilzt bei 110, siedet bei 260, und läßt sich ohne Veränderung destilliren.

Das Ätherol ist schwach gelblich, dickflüssig, von 0,921 spec. Gew., siedet bei 280, bei — 25 ist es dick wie Terpentin, bei — 35 wird es fest; es besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, leitet im reinen Zustande die Electrizität nicht. Kalium behält darin seinen Glanz. Es ist in Äther leicht, in Alkohol schwieriger löslich.

Bei der Ätherbereitung im Großen wird der rohe Äther mit Kalkmilch vermischt rectifizirt; auf dem wässerigen Rückstande schwimmt ein gelbes, dickflüssiges Öl, das ebenfalls den Namen Weinöl führt; die Farbe kann ihm durch Kalihydrat oder durch Vitriolöl entzogen werden; mit Schwefelsäure gemengt, schwärzt es sich, ohne sich damit zu verbinden, und beim Zusatz von Wasser scheidet es sich farblos ab; es besitzt einen dem Aetherol sehr ähnlichen Geruch; sein spec. Gew. ist 0,9174 bei 10,5; es läßt sich ohne Veränderung destilliren; ist sehr wenig im gewöhnlichen Alkohol löslich, leicht im Aether, wird an der Luft terpentinartig und leichter löslich im Alkohol; entzündet sich mit Salpetersäure unter starkem Aufwallen, und hinterläßt eine röthliche, nach Moschus riechende, harzartige Materie, wird durch Chlor unter Salzsäurebildung in eine gelblichweiße harzartige Masse verwandelt. Dieses Öl enthält jedenfalls mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff als das Aetherol, so daß man beide Substanzen nicht für identisch halten kann. Übrigens möchten mehrere dem Aetherol S. 289 1. B. zugeschriebene Eigenschaften blos diesem letztbeschriebenen Öl zukommen.

Daß bei dem langsamen Verbrennen des Aethers am glühenden Platindrath eine eigene Säure gebildet werde, ist schon im 1. B. S. 206 gesagt worden. Böttger hat in einem besondern im X. B. des Journ. f. prakt. Chemie beschriebenen Apparate durchs Verbrennen des Aethers eine wasserhelle, stark sauer reagirende Flüssigkeit von 1,027 spec. Gew. erhalten, die einen äußerst stechenden Geruch besitzt, und, besonders erwärmt, die Geruchsnerven und die Augen heftig angreift. Silbernitrat und Goldauflösung bewirken darin keine Trübung, einige Zeit jedoch damit gekocht, wird sowohl Silber, als Gold metallisch reduzirt. Quecksilberoxyd wird von ihr in der Hitze vollständig aufgelöst, es entsteht ein schneeweißes, dem essigs. Quecksilberoxydul sehr ähnliches Salz. Erhitzt man die Aethersäure mit Schwefelsäure, so entweichen höchst penetrant riechende Dämpfe, die stark an concentrirte Ameisensäure erinnern, aber die Geruchsnerven und die Augen heftig angreifen.

Der Aether verhält sich, ohne alkalische Eigenschaften zu besitzen, gegen Säuren wie eine Basis, mit diesen theils saure, theils neutrale Verbindungen

Digitized by Google

eingehend. Mit den Wasserstoffsäuren bildet er Wasser und sein Radikal (4 Kohlenstoff 10 Wasserstoff) vereinigt sich mit den Radikalen der Wasserstoffsäuren.

Die sauren Verbindungen des Aethers führten zeithero den Namen Weinsäuren, jetzt nennt man sie Aethersäuren; man kennt nur Aetherschwefelsäure (Weinschwefelsäure) Aetherphosphorsäure, Aetheroxalsäure, Aethertraubensäure, Aetherweinsäure, Xanthogensäure. Die neutralen Verbindungen nennt man auch zusammengesetzte Aetherarten oder Naphthen (s. diesen Artikel). Die durch Sauerstoffsäuren gebilden Naphthen sind folgende: Aepfelnaphtha, Ameisennaphtha, Benzoenaphtha, Zitronennaphtha, Essignaphtha, Kohlensäurenaphtha, Ölsäurenaphtha, Oxalnaphtha, Salpeternaphtha, Schleimsäurenaphtha, Weinnaphtha (diese letzte Naphtha ist in allen Weinen enthalten). Die durch Wasserstoffsäuren gebildeten Aetherarten sind: Salzsäurenaphtha, Bromwasserstoffsäurenaphtha, Jodwasserstoffsäurenaphtha.

Die Aetherschwefelsäure, welche früher den Namen Weinschwefelsäure führte, ist im 1. B. S. 309 beschrieben worden. Sie ist eine wahre Verbindung von Schwefelsäure mit Aether. Wird sie in einem Ölbade bis auf 124 bis 140 erhitzt, so zerfällt sie in Aether und wasserhaltige Schwefelsäure; bei höherer Temperatur entstehen durch Zersetzung der Schwefelsäure Weinöl, ölbildendes Gas, schweflige Säure, und die Säure schwärzt sich. Erhitzt man ameisensaures oder essigsaures Kali mit concentrirter Aetherschwefelsäure, so erhält man schwefelsaures Kali und reinen Essig- oder Ameisenäther. Die ätherschwefelsauren Salze besitzen alle einen Fettglanz und fühlen sich ebenfalls fettig an. Mit concentrirter Phosphorsäure oder mit Schwefelsäure, die mit ½ Wasser verdünnt ist, destillirt, erhält man daraus ein Gemenge von Aether und Alkohol. Für sich erhitzt, liefern sie ätherschwefelsaures Aetherol, schweflige Säure, Kohlensäure, ölbildendes Gas, und hinterlassen ein Gemenge von schwefelsaurem Salz mit Kohle. — Die von Magnus entdeckte Aetherschwefelsäure (Isaethionsäure, s. 1 B. S. 286), welche entsteht, wenn reiner Aether oder Alkohol mit wasserfreier Schwefelsäure gesättigt wird, ist jetzt mit der Benennung Aetherunterschwefelsäure bezeichnet worden, und wird im reinen Zustande erhalten aus dem Barytsalze durch vorsichtiges Ausfällen des Baryts vermittelst verdünnter Schwefelsäure. Sie kann in der Wärme ohne Veränderung bis zur Consistenz eines Syrups abgedampft werden; ihr Geschmack ist sehr sauer, nicht ätzend. Aus dem Kochsalz entwickelt sie Salzsäure und aus den essigsauren Salzen treibt sie in der Hitze die Essigsäure aus. Die Basen werden von ihr vollkommen neutralisirt; die damit entstehenden Salze sind alle in Wasser löslich und lassen sich leicht krystallisiren. Über die Constitution dieser Säure ist man noch nicht einig. Ihre Verbindungen mit Baryt, Kali, Kupferoxyd und Silberoxyd sind die einzigen bis jetzt untersuchten. Aus der Analyse derselben hat sich ergeben, daß sie Schwefel, Sauerstoff, Kohlenstoff,

Digitized by Google

Wasserstoff in dem Verhältniß enthalten, daß man die Säure als eine Verbindung von 2 At. Schwefelsäure mit 1 At. Aether, also genau wie die sogenannte Weinschwefelsäure, zusammengesetzt betrachten kann. Nach Liebig und Poggendorf (d. Handwörterbuch d. Ch. 1. B. S. 137) ist diese Säure eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit einer durch Zersetzung des Alkohols oder Aethers entstandenen organischen Substanz. Das Vorhandenseyn der Unterschwefelsäure läßt sich durch Schmelzen ihrer Salze mit Kalihydrat nachweisen; es entwickelt sich hierbei reines Wasserstoffgas, und die geschmolzene Masse enthält gleiche Atome schwefelsaures und schwefligsaures Kali. Wird ein ätherschwefelsaures (weinschwefelsaures) Salz auf eine ähnliche Weise behandelt, so bemerkt man keine Spur von schwefliger Säure; ein Beweis, daß sie unter diesen Umständen nicht durch die Einwirkung der organischen Substanz auf das schwefelsaure Salz entstehen kann, und schmilzt man ein unterschwefelsaures Salz mit Kalihydrat, so erhält man gleichfalls ein Gemenge von schwefligsaurem und schwefelsaurem Kali.

Die ätherunterschwefelsauren Salze lassen sich entweder direct durch Verbindung der Säure mit der entsprechenden Base, oder durch wechselseitige Zerlegung des Barytsalzes mit schwefelsauren Salzen darstellen. Bei trockner Destillation entwickeln diese Salze ein unangenehm nach Lauch riechendes Gas, wenig schweflige Säure, es bleibt ein Gemenge von Kohle mit schwefelsaurem Salz; sie vertragen eine sehr hohe Temperatur, ehe sie zersetzt werden.

Das Barytsalz wird dargestellt, indem man in einer kleinen Retorte, deren Hals zu einer spitzigen Lampe ausgezogen ist, Nordhäuser Vitriolöl erhitzt, und die Dämpfe der sich entwickelnden wasserfreien Schwefelsäure in eine durch Eis erkältete Vorlage leitet, welche Alkohol oder (was besser ist) reinen Aether enthält. Auf 40 bis 50 Grammen Aether ist die aus ½ bis ¾ Pfund Vitriolöl darzustellende wasserfreie Schwefelsäure hinreichend.

Durch die gegenseitige Einwirkung des Aethers und der Schwefelsäure entsteht Aetherunterschwefelsäure, ferner eine andere, noch nicht näher untersuchte Säure, ätherschwefelsaures Aetherol (Weinöl) und schweflige Säure; die Flüssigkeit ist bräunlich, bei viel Schwefelsäure dick wie Syrup; man vermischt sie mit Wasser, wobei sich überschüssiger Aether und Weinöl abscheiden. Die saure Flüssigkeit ist nun so lange im Sieden zu erhalten (2—3 Stunden), bis aller Geruch nach schwefliger Säure und Alkohol verschwunden ist, wo sie dann nur freie Schwefelsäure, Aetherunterschwefelsäure und die neue Säure enthalten wird, letztere jedoch nur in geringer Menge. Man sättigt sie mit reinem kohlensaurem Baryt, wo schwefelsaurer Baryt sich abscheidet und in der von demselben abfiltrirten Flüssigkeit ätherunterschwefelsaurer Baryt, der sehr leicht löslich ist, nebst dem neuen Barytsalz, sich aufgelöst befinden. Letzteres scheidet sich, wenn man die Auflösung bis zur Hälfte verdampft und mit ihrem gleichen Volum Alkohol vermischt, vollständig ab. Die von diesem Salz abfiltrirte Flüssigkeit liefert nachher durch weiteres Verdampfen den reinen ätherunterschwefelsauren Baryt in ziemlich großen

Digitized by Google

Krystallen, welche weder beim Erhitzen noch in der Leere über Schwefelsäure an ihrem Gewicht etwas verlieren. Die Auflösung des ätherunterschwefelsauren Baryts kann tagelang kochend erhalten werden, ohne daß sie sich durch Bildung von Schwerspath trübt; geschieht dieß jedoch, so ist es ein Zeichen, daß auch ätherschwefelsaurer (weinschwefelsaurer) Baryt vorhanden ist.

Es ist oben erwähnt worden, daß durch Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Alkohol oder Aether eine Flüssigkeit erhalten wird, die mit kohlensaurem Baryt gesättigt, neben schwefelsaurer Baryterde ein anderes Barytsalz liefert, welches von allen bekannten wesentlich verschieden ist. Beim Abdampfen der Auflösung in der Leere über Vitriolöl erhält man dieses neue Barytsalz als eine weiße, nicht krystallinische Masse; sie ist in Alkohol unlöslich, und ihre Auflösung im Wasser kann ohne Zersetzung nicht gekocht werden. Trocken erhitzt, wird das Salz ohne Aufblähen unter Entwicklung eines übelriechenden Gases und Freiwerden von Schwefelsäure, zerlegt. — Die in diesem Salz enthaltene Säure hat den Namen Aethionsäure erhalten. — Der unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknete äthionsaure Baryt ist nach der Untersuchung von Magnus eine Verbindung von Schwefelsäure, Aether und Baryt, isomerisch mit dem ätherschwefelsauren Baryt. Eine nähere Untersuchung macht die Existenz der Aethionsäure jedoch zweifelhaft. Es hat sich nämlich ergeben, daß der auf obige Art dargestellte äthionsaure Baryt eine bedeutende Portion weinschwefelsauren Baryt, ferner, wenn Aether zur Darstellung gewählt wurde, sauren schwefligsauren Baryt und ein neues Barytsalz enthält, und daß reiner ätherunterschwefelsaurer Baryt übrig bleibt, wenn diese Beimischungen davon getrennt werden. Wenn nämlich der Baryt des äthionsauren Baryts durch Schwefelsäure ausgefällt und die Aethionsäure gekocht wird, so erhält man Alkohol, schweflige Säure, und die rückbleibende saure Flüssigkeit, mit kohlensaurem Baryt aufs neue gesättigt, liefert nun abgedampft zuerst Krystalle einer Doppelverbindung des neuen Barytsalzes mit ätherunterschwefelsaurem Baryt, und später reinen unterschwefelsauren Baryt. Das neue Barytsalz erscheint nach dem Umkrystallisiren in glänzenden Blättchen, dem chlorsauren Kali ähnlich, bedarf 40 Theile kochendes Wasser zur Auflösung und ist im Alkohol und Aether unlöslich. Im trocknen Zustande erhitzt, färbt es sich vorübergehend gelb, wobei sich Wasser, schweflige Säure und Schwefel entbinden, und ein Gemenge von schwefelsaurem Baryt mit sehr wenig Schwefelbaryum im Rückstande bleibt. Es ist zusammengesetzt aus 2 At. Schwefel, 1 At. Kohlenst., 6 At. Wasserst., 7 At. Sauerstoff, 1 At. Baryt.

Wenn man wasserfreie Schwefelsäure und äther- und alkoholfreies ölbildendes Gas in einem passenden Apparate zusammenbringt, verbinden sie sich unter Wärmeentwicklung zu einer weißen krystallinischen Masse. Löst man diese in Wasser auf und neutralisirt die Flüssigkeit durch Baryt, so erhält man ein Salz, welches nach der Analyse isäthionsaure Baryterde war.

Digitized by Google

Der Aether verbindet sich mit der Phosphorsäure auf ähnliche Art wie mit der Schwefelsäure zu Aetherphosphorsäure. Diese Säure wird gebildet durch Einwirkung der geglühten oder ungeglühten Phosphorsäure von starker Syrupsconsistenz auf ihr gleiches Gewicht Alkohol von 95 PC., sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sich die Mischung bis zu 80 erhitzt, als auch wenn man das Gemenge in einem Eisbade vornimmt, wo alle Erhitzung vermieden wird. Besitzt die Phosphorsäure ein spec. Gewicht von 1,2 oder darunter, so verändert sie den Alkohol nicht. Die Aetherphosphorsäure wird rein erhalten, wenn man die Mischung mit 8 Theilen Wasser verdünnt, und ebenso mit kohlensaurer Barytерde ꝛc. behandelt, wie die Aetherschwefelsäure. Man kann die verdünnte Säure zuerst bei gelinder Wärme, zuletzt im luftleeren Raum concentriren, wo sie dann eine ölartige Consistenz besitzt, scharf sauer schmeckt und in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist. Im verdünnten Zustande bleibt sie beim Kochen lange unzersetzt, im concentrirten Zustande aber erleidet sie in höherer Temperatur eine Zersetzung, indem sich anfangs ein Gemenge von Aether und Alkohol, später Kohlenwasserstoffgas, und zuletzt Spuren von Weinöl entwickeln; im Rückstande bleibt Phosphorsäure durch beigemengte Kohle schwarz gefärbt. — In sehr concentrirter Säure bilden sich kleine, sehr glänzende Krystalle, die durch eine Kälte von — 22° nicht vermehrt werden, vielleicht ein Aetherphosphorsäurehydrat. Die verdünnte Säure löst Zink und Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf; sie zerlegt die kohlensauren Salze und coagulirt das Eiweiß, gleichviel, ob sie durch Einwirkung gewöhnlicher oder vorher geglühter Phosphorsäure auf den Alkohol erzeugt worden war.

Die ätherphosphorsauren Salze lassen sich am leichtesten durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsauren Salzen mit ätherphosphorsaurem Baryt darstellen. Nur das Kali- und Natrumsalz ist leicht auflöslich, die übrigen ätherphosphorsauren Salze sind entweder schwer oder in Wasser unauflöslich. Die meisten lösen sich jedoch in Alkohol. Beim Erhitzen werden sie nicht so leicht zersetzt, wie die ätherschwefelsauren Salze, und namentlich wird die ätherphosphorsaure Barytерde erst bei Rothgluhhitze zersetzt.

Die Aetheroxalsäure wird gebildet, wenn man zur Auflösung des Oxaläthers (Oxalnaphtha s. 2. B. S. 89) nach und nach in kleinen Antheilen eine Auflösung von Aetzkali in Alkohol setzt, bis sich krystallinische Schuppen niederschlagen, welche ätheroxalsaures Kali sind. Zu viel Kalilauflösung verhindert die Bildung dieses Salzes, indem letzteres von Alkalien in oxalsaures Kali und Alkohol zerlegt wird. Um die Säure aus dem ätheroxalsauren Kali abzuscheiden, wird es, nach vorherigem Abwaschen mit Alkohol, im verdünnten Alkohol aufgelöst und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, indem das schwefelsaure Kali aus der Flüssigkeit niederfällt, die Aetheroxalsäure aber darin aufgelöst bleibt. Reiner wird sie erhalten, wenn man sie mit kohlensaurer Barytерde sättigt und das krystallisirte und aufge-

Digitized by Google

löste Barytsalz durch Schwefelsäure zersetzt. Die Aetheroxalsäure kann nur im verdünnten Zustande dargestellt werden, indem sie leicht eine Zersetzung erleidet und nur in Verbindung mit Basen einige Beständigkeit erhält. Dampft man die Säure ab, so erhält man zuletzt nur Krystalle von Sauerkleesäure. Das Baryt- und Kalksalz läßt sich im Wasserbade abdampfen und krystallisiren. Kupferoxyd, mit der Säure in Berührung, zerlegt sie, indem sich oxalsaures Kupferoxyd bildet. Die Aetheroxalsäure ist zusammengesetzt aus 1 At. Aether und 2 At. Oxalsäure.

Aetherweinsäure. Es ist schon im 1. B. S. 253 Erwähnung geschehen, daß der Alkohol der Weinsteinsäure die Eigenschaft, zu krystallisiren, raubt, und kürzlich hat Guerin Varry entdeckt, daß sich durch Einwirkung der Weinsteinsäure auf Alkohol, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als in der Wärme, Aetherweinsäure erzeuge. Man stellt die letztere aus dem ätherweinsauren Baryt dar, der erhalten wird, wenn man gepulverte Weinsteinsäure durch leichtes Aufkochen in ihrem gleichen Gewichte absoluten Alkohol auflöst, die Auflösung 6 Stunden lang auf 65—70 erwärmt, sie dann mit ihrem 4fachen Volumen Wasser verdünnt, bei mäßiger Wärme mit kohlensaurer Barryterde sättigt, die von dem ausgeschiedenen weinsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit verdunstet und erkalten läßt, wo sich der ätherweinsaure Baryt in Krystallen ausscheidet. Man löst hierauf letztern in Wasser, scheidet durch Schwefelsäure die Baryterde als Schwerspath aus und verdunstet die filtrirte Flüssigkeit in gelinder Wärme oder in der Leere. Die Aetherweinsäure ist fest, weiß, im Wasser leicht löslich, von süßem, ziemlich angenehmen Geschmack; sie krystallisirt in langen verschobenen Prismen, die an der Luft schnell feucht werden, zerlegt sich beim Kochen mit Wasser in Alkohol und Weinsäure; trocken erhitzt liefert sie Alkohol, Wasser, Essignaphtha und eine brennbare, dem Essiggeist ähnliche Flüssigkeit. Ihre Salze sind im Wasser löslich und leicht krystallisirbar. Eines dieser Salze, das ätherweinsaure Kali, macht sehr häufig einen Bestandtheil des gewöhnlichen Weinsteins aus, und man hat Grund, zu vermuthen, daß in den meisten Weinen die Weinsäure in der Form von Aetherweinsäure vorhanden ist. Die Aetherweinsäure ist aus 2 At. Weinsäure, 1 At. Aether und 1 At. Wasser zusammengesetzt.

Die Traubensäure bildet eine ähnliche Verbindung. — Die neutralen Verbindungen des Aethers mit den Säuren sind in dem Artikel Naphtha (2. B. S. 69) abgehandelt worden.

Alcohol. (1. B. S. 291.)

Nach einer in den Annalen der Pharm. B. 29 S. 100 mitgetheilten brieflichen Notiz, ist das Geheimniß der geistigen Gährung enthüllt. Diese Enthüllung ist dem vortrefflichen Mikroscop zu verdanken, welches nach Angabe Ehrenbergs angefertigt wurde.

Digitized by Google

Mittelst dieses Instruments löst sich die mit Wasser zertheilte Bierhefe auf, in unendlich kleine Kügelchen, welche kaum $_{800}$ Linie im Durchmesser haben, und in feine Fäden, die unverkennbar eine Art Eiweiß sind. Bringt man diese Kügelchen in Zuckerwasser, so sieht man, daß sie aus Eiern von Thieren bestehen; sie schwellen an, platzen, und es entwickeln sich daraus kleine Thiere, die sich mit einer unbegreiflichen Schnelligkeit auf die beispielloseste Weise vermehren. Man bemerkt an diesen Thieren einen Magen, Darmkanal, den Anus (als rosenroth gefärbten Punkt), die Organe der Urinsekretion deutlich. Von dem Augenblicke an, wo sie dem Ei entsprungen sind, sieht man, daß diese Thiere den Zucker aus der Auflösung verschlucken, sehr deutlich sieht man ihn in den Magen gelangen. Augenblicklich wird er verdaut und diese Verdauung ist sogleich und aufs bestimmteste an der erfolgenden Ausleerung von Excrementen zu erkennen. Mit einem Worte, diese Thiere fressen Zucker, entleeren aus dem Darmkanal Alkohol, und aus den Harnorganen Kohlensäure. Die Urinblase besitzt im gefüllten Zustande die Form einer Champagnerbouteille, im entleerten ist sie ein kleiner Knopf; man kann, nach einiger Übung, beobachten, daß sich in ihrem Innern eine Gasblase bildet, die sich bis ins 10fache vergrößert; durch eine Art von schraubenförmiger Drehung, welche das Thier durch ringförmig um die äußern Körpertheile gehende Muskeln nach Willkühr hervorbringen kann, wird die Entleerung der Blase bewirkt. Unaufhörlich sieht man nun aus dem Anus dieser Thiere eine specifisch leichtere Flüssigkeit in die Höhe steigen und aus ihren enorm großen Genitalien spritzt in sehr kurzen Zwischenräumen ein Strom von Kohlensäure.

Wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so hört die Gährung auf, dadurch, daß diese Thiere in der hohen Temperatur getödtet werden. Setzt man schweflige Säure, ein Übermaß von Alkohol, eine Mineralsäure oder Holzessig hinzu, so sterben sie ebenfalls und die Gährung wird dadurch unterbrochen. Besitzt die Flüssigkeit einen zu großen Zuckergehalt, so tritt bekanntlich die Gährung nicht ein. Dieß rührt daher, weil diese kleine Wesen in der dicken Flüssigkeit ihren Platz nicht oder nur mit großer Anstrengung wechseln können, sie sterben an Unverdaulichkeit in Folge eines Mangels an Bewegung. Wie groß die Verdauungskraft dieser Thiere ist, geht daraus hervor, daß nach Thenard 3 Theile Bierhefe (im trocknen Zustande) eine Zersetzung von 200 Th. Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu bewirken vermögen. Die Excremente dieser Thiere, welche in 18 Stunden entleert werden, wiegen also nahe 66 Mal so viel, als wie die Thiere selbst.

Merkwürdig ist der Einfluß des ätherischen Senföls auf diese Thiere; setzt man einige Senfkörner der gährenden Flüssigkeit zu, so sieht man augenblicklich ihre Lebhaftigkeit geringer werden, nach einigen Augenblicken sind sie wie leblos, aber nach einigen Stunden, namentlich bei Luftzutritt, erholen sie sich wieder, die Gährung beginnt mit ihrer früheren Lebhaftigkeit (schon im 1. B. S. 295 ist der gährungshemmenden Eigenschaft des Senföls gedacht worden). Diese Wirkung ist der des Anisöls sehr ähnlich, von dessen Geruch

Digitized by Google

die Flöhe bekanntlich Ohnmachten bekommen, die bis zur Verdünstung des Öls anhalten.

Die wichtige Frage, was diese Thiere von diesem mit nichts vergleichbaren Heißhunger nach Zucker eigentlich für ihren Körper assimiliren, ist ebenfalls im Klaren. Die früher erwähnten feinen Fäden von Eiweiß sind es, welche den Stickstoffgehalt dieser Thiere liefern, sie werden aufgenommen und assimilirt neben einer Portion Zucker.

Das merkwürdigste ist nun die chemische Zusammensetzung dieser Thiere. Bei der Analyse, wozu 0,4375 Grm. (der Zahl nach 50.000 Millionen) verwendet wurden, hat sich in übereinstimmenden Versuchen ergeben, daß sie die 4 Elemente in einem solchen Verhältniß enthalten, als bestünden sie aus Eiweiß (nach der Analyse von Mulder), Aether und Kohlensäure. — Daraus erklärt sich denn auch nicht allein ihr ganzer Verdauungsproceß, sondern auch der bis jetzt so dunkle Umstand, was denn eigentlich aus der Hefe nach der Gährung wird. Sobald nämlich die Thiere keinen Zucker mehr vorfinden, so fressen sie sich gegenseitig selbst auf, was durch eine eigene Manipulation geschieht; alles wird verdaut bis auf die Eier, welche unverändert durch den Darmkanal hindurchgehen; man hat zuletzt wieder gährungsfähige Hefe, nämlich den Saamen der Thiere, der übrig bleibt. Die letzten Cadaver der Thiere zerlegen sich in Ammoniak und Spuren von Essigsäure. Dem Gewicht nach beträgt dieser Saamen zu Ende der Gährung etwas weniger wie am Anfang, was sich von selbst versteht.

Das Verhalten des Chlors, Jods und Broms zum Alkohol ist im 1. B. S. 307 beschrieben worden. Chlor und Brom zersetzen den Alkohol hauptsächlich dadurch, daß sie ihm Wasserstoff entziehen, an dessen Stelle dann Chlor oder Brom aufgenommen wird. Es entsteht hierbei Chloral und Salzsäure, oder Bromal und Bromwasserstoffsäure; eine diesen entsprechende Jodverbindung kennt man nicht; aus der Lösung des Jods in Alkohol fällt, wie am angeführten Ort bereits erwähnt wurde, Wasser das Jod aus, und mit der Zeit entsteht in der Auflösung Jodwasserstoffsäure. Enthält der Alkohol Wasser, so sind die Produkte sehr mannigfaltig; es bildet sich dann, außer dem Genannten, Aldehyd, Essigäther und sogenannter schwerer Salzäther. Wird durch warmen Alkohol trocknes Chlorgas geleitet, so ist die Zersetzung mit Entzündung begleitet; jede Blase verpufft mit röthlichem Lichte unter Absatz von Kohle; dasselbe geschieht im Sonnenlichte. Löst man Jod in Alkohol auf und setzt eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol hinzu, bis die dunkelrothe Flüssigkeit entfärbt ist, so entsteht Jodkalium und Jodoform. Vermischt man chlorigsauren Kalk mit Alkohol oder gewöhnlichem Weingeist, so entsteht eine starke Erhitzung; man bemerkt den Geruch von Chloral und Chloroform, und die Flüssigkeit liefert beim Abdampfen ein Doppelsalz von Chlorcalcium mit essigsaurem Kalk, was man für ein Kalksalz einer eigenthümlichen Säure, einer Chlorweinsäure, irrthümlich genommen hat. Concentrirte Chlorsäure, mit Alkohol vermischt, veranlaßt unter heftiger Er-

Digitized by Google

hitzung, zuweilen bis zur Entzündung gehend, die Bildung von Essigsäure. Bromsäure verhält sich ähnlich; außer Essigsäure entsteht Brom- oder Chlorwasserstoffsäure, und es bildet sich Essignaphtha, wahrscheinlich auch Aldehyd. Salpetersäure verhält sich ähnlich, nur daß neben Aldehyd, Essigsäure und Salpeternaphtha und bei Überschuß von Salpetersäure niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs und eine schleimige, saure, beim Erhitzen sich leicht bräunende Substanz erzeugt wird, die nach und nach bei weiterem Zusatz von Salpetersäure und Erhitzen in Sauerkleesäure übergeht (s. auch 2. B. S. 89). Die Produkte dieser Zersetzung sind demnach, die Salpeternaphtha und Aldehyd ausgenommen, die nämlichen, welche die meisten vegetabilischen Substanzen unter denselben Umständen liefern. — Wesentlich verschieden sind aber diese Produkte, wenn die Salpetersäure Silberoxyd oder Queckſilberoxyd gelöst enthält; in diesem Fall entsteht knallsaures Silberoxyd oder Queckſilberoxydul (s. 1. B. S. 57 Knallsäure). Neutrales salpetersaures Queckſilberoxyd kann, in Alkohol gelöst, gekocht werden, ohne daß sich knallsaures Silberoxyd bildet; leitet man aber in diese Flüssigkeit salpetrige Säure, so scheidet sich letztere Verbindung beinahe augenblicklich ab. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Knallsäure durch gegenseitige Zerlegung von Aldehyd mit einer Oxydationsstufe des Stickstoffs gebildet wird. — Die Entstehung der Knallsäure scheint hauptsächlich durch die Unauflöslichkeit ihrer Verbindungen mit Silberoxyd und Queckſilberoxydul bedingt zu seyn; Kupferoxyd oder andere Metalloxyde, welche lösliche knallsaure Salze bilden, veranlassen unter denselben Umständen die Bildung von andern Produkten, welche noch wenig untersucht sind.

Das Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure und des Schwefelsäurehydrats zum Alkohol, wobei Aetherschwefelsäure und Aetherunterschwefelsäure gebildet werden, ist im 1. B. bei dem Artikel Alkohol und Aether, so wie im vorhergehenden Artikel angeführt worden. Wenn man die Schwefelsäure mit 36 bis 54 PC. Wasser verdünnt und mit Alkohol vermischt, so entsteht in der Kälte keine Aetherschwefelsäure; kocht man aber die Mischung und neutralisirt sie noch warm mit kohlensaurem Baryt, so entsteht eine reichliche Menge von ätherschwefelsaurem Baryt.

Ein Gemenge von Alkohol mit Schwefelsäurehydrat und Braunstein, bis zum anfangenden Aufwallen erhitzt, fährt nach der Entfernung des Feuers fort, unter Entwicklung von Kohlensäure heftig zu kochen, und liefert ein saures Destillat, in welchem Zusatz von Wasser schwere, ölige Tropfen abscheidet, die sich in reinem Wasser beim Erwärmen lösen und, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, ätherschwefelsauren Baryt liefern, und demnach ätherschwefelsaures Aetherol sind. Digerirt man das Destillat bis zur Sättigung mit Chlorcalcium, so scheidet sich Aether ab, welcher aldehydhaltig ist. Das Destillat enthält ferner Essigsäure und wenig Ameisensäure. Eine Mischung von verdünntem Alkohol mit Schwefelsäure und Braunstein liefert bei der Destillation hauptsächlich Aldehyd (s. 1. B. S. 311).

Digitized by Google

Die Produkte, welche der Alkohol beim Hindurchleiten durch eine glühende Röhre liefert, sind im 1. B. S. 308 angegeben worden. Leitet man aber Alkoholdämpfe, gemengt mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas, durch eine schwach glühende Röhre, so erhält man Kohlensäure, Essigsäure, Aldehydsäure, Wasser, und man bemerkt eine eigenthümliche, stechend widrig riechende, die Augen sehr angreifende Substanz. Dieselben Produkte werden übrigens in Davy's Lampe ohne Flamme gebildet.

Der Wirkung des Platinschwarz auf Alkohol ist schon an verschiedenen Orten dieses Wörterbuchs Erwähnung geschehen. Befeuchtet man Platinschwarz mit Alkohol, so wird es unter Bildung der eben erwähnten Produkte glühend, und gluht so lange fort, als noch Alkohol vorhanden ist. Wird aber diese starke Temperaturerhöhung vermieden, indem man anfänglich gewöhnlichen Brantwein nimmt und einen Apparat so vorrichtet, daß das Platinschwarz beständig von dem Alkohol befeuchtet bleibt, so sind die Produkte Aldehyd, Acetal, Essigsäure und Essignaphtha. Wenn die Wirkung des Platinschwarzes fortdauert, so geht auch das Acetal und der Aldehyd in Essigsäure über. Durch die Berührung des Alkohols mit Platinschwarz zieht letzteres unaufhörlich Sauerstoff an, und gibt denselben an den Wasserstoff des Alkohols ab. Die Bildung von Kohlensäure hat man bei dieser Oxydation nicht wahrgenommen.

Zur Aldehydbildung. (1. B. S. 310.)

Wenn man, wie Simon (Pogg. Ann. XLI. S. 658) beobachtet hat, Schwefeläther, um ihn auf Schwefelsäure zu prüfen, mit ʒ seines Volums Wasser und etwas Salpetersäure in möglichst flachen Gefäßen im Sandbade kocht, so entweicht erst reiner Aether, sodann aber, wenn die letzten Mengen Aether verdampfen, verbreitet sich ein für Nase und Augen höchst reizender Geruch nach Aldehyd. Durch Salzsäure konnte kein Aldehyd erzeugt werden, wohl aber geschah die Bildung sehr vollkommen durch Vitriolöl, und zwar jedesmal, wenn das Sandbad, wo die Schale hingestellt werden sollte, schon sehr heiß war, also eine kräftige Einwirkung der Schwefelsäure von vorn herein stattfand, und wenn die Schwefelsäure möglichst unvermischt am Boden der Schale lagerte. Wenn sich das Aldehyd am stärksten entwickelt und man die Schale aus dem Sandbade nimmt, so verschwindet der Geruch sehr bald, dem des reinen Aethers Platz machend, aber bei erneutem Erhitzen wieder erscheinend. Es ist also eine gewisse Temperatur und der Zutritt des Sauerstoffs für diese Art der Aldehydbildung durchaus nothwendig, denn die Aldehydbildung erfolgte nicht, wenn Aether mit Schwefelsäure in einer Retorte erhitzt wurde. Hält man über das Gefäß, woraus sich das Aldehyd entwickelt, ein Papier, stark mit Salmiakgeist befeuchtet, so entwickeln sich sehr dicke, weiße Nebel, die, an ein kaltes Gefäß schlagend, längere Zeit den pikanten Geruch erhaliren.

Digitized by Google

Fehling (Ann. d. Ph. 27 S. 319) bemerkte, daß sich bei der strengen Kälte des Winters 183$\frac{3}{4}$ in einer kleinen Flasche mit Aldehyd, die mehrere Wochen an einem Orte stand, wo die Temperatur selten über 0 stieg, viele lange, durchsichtige, eisartige, dem Pfeffermünzstearopten ähnliche Krystalle abgesetzt hatten, von denen die meisten schon bei einer nur wenig den Gefrierpunkt des Wassers übersteigenden Wärme schmolzen, einige wenige aber in festem Zustande zurückblieben, die bei 120 sich sublimirten ohne zu schmelzen. Letztere sind hart, zerreiblich, riechen schwach, und auf einem Uhrglas erhitzt, verdichten sich die gebildeten Dämpfe in der Luft zu ausnehmend feinen, schneeähnlichen, krystallinischen Flocken. Sie sind zusammengesetzt aus 54,511 Theilen Kohlenstoff, 9,054 Th. Wasserstoff, 36,435 Th. Sauerstoff. Die leicht schmelzbaren Krystalle unterscheiden sich in ihrem Verhalten von den vorigen sowohl wie von Aldehyd; der Geruch der geschmolzenen Masse ist dem des Aldehyds ähnlich, greift aber die Respirationsorgane nicht so sehr an, er ist mehr angenehm ätherisch, der Geschmack ist etwas brennend. In Wasser, Alkohol und Aether lösen sich diese Krystalle auf. Mit Kali wird die Flüssigkeit selbst bei längerer Erhitzung nicht gefärbt. Trocknes Ammoniakgas, in die ätherische Lösung geleitet, verbindet sich nicht damit. Sie verbrennen, angezündet, mit blauer Flamme, und die Dämpfe, durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, zersetzen sich, geben brennbare Gase und eine wenig brenzlich riechende Flüssigkeit. Sie haben die nämliche Zusammensetzung wie das Aldehyd; es sind nämlich 3 Volumen des letztern zu einem verdichtet.

Die Aldehydsäure ist nach Liebig (1. B. S. 314) mit der Lampensäure höchst wahrscheinlich identisch. Connel (Pharm. C. Bl. 1838 S. 27) sucht diese Annahme zu widerlegen, er scheint aber Liebigs Arbeit gar nicht gekannt zu haben.

Ammoniacum. (1. B. S. 320.)

Zur Darstellung des Liq. Ammon. caust. empfiehlt Bucholz (Arch. d. Ph. XI. S. 231) die Anwendung eines eisernen Kolbens mit gläsernem Helm und verlängerter Röhre, welcher bis an den Hals im Sandbade steht. Man bringt in den Kolben ein Gemenge von 1 Pf. Salmiakpulver mit 1$\frac{1}{4}$ Pf. in Pulver gelöschten gesiebten Kalks, schlägt 2$\frac{1}{4}$ Pf. destillirtes Wasser vor und destillirt. Man erhält bei mäßigem Feuer gewöhnlich 3 Pf. reinen Salmiakgeist von dem in der Pharm. Bor. verlangten spec. Gewicht.

Über das Verhalten des Ammoniaks zu Kalium, Natrium, Kupfer und Eisen und über die dabei entstehenden Produkte wird bei den treffenden Artikeln das Weitere bemerkt werden.

Diejenigen Metalloxyde, welche durch Wasserstoffgas in der Glühhitze reduzirt werden, erleiden die nämliche Veränderung durch Ammoniakgas; es entwickelt sich dabei Stickgas, während sein Wasserstoff mit dem Sauerstoff

Digitized by Google

des Oxyds Wasser bildet; in manchen Fällen entstehen hierbei auch Oxydationsstufen des Stickstoffs.

Beim Zusammentreffen des Ammoniaks mit den Metalloiden entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei erhöhter wird dasselbe auf die Weise zerlegt, daß sich sein Wasserstoff mit dem Metalloide verbindet und der Stickstoff frei wird; so beim Zusammentreffen mit Chlor, Brom, Schwefel, Selen, Phosphor. Bisweilen entsteht zugleich eine Verbindung des Stickstoffs mit dem Metalloide; so beim Zusammentreffen mit Chlor (s. 1. B. S. 526), mit Jod (1. B. S. 354) unter geeigneten Umständen. Über glühende Kohlen geleitet, bildet es mit dem Kohlenstoff Blausäure (1. B. S. 49). — Gegen Chloride ist das Verhalten des Ammoniaks sehr merkwürdig, so bildet es mit Quecksilberchlorid ein Amid, das schon längst als weißer Quecksilbersublimat bekannt ist (s. 1. B. S. 828), mit vielen andern geht es chemische Verbindungen ein, dagegen wieder mit andern, und zwar oft ganz ähnlichen, keine Verbindung bewirkt werden konnte; so vereinigt sich dasselbe sehr leicht mit dem Strontiumchlorid, nicht aber mit dem Baryumchlorid. Es ist wahrscheinlich, daß diese Körper nicht einfache Verbindungen sind von unzersetztem Ammoniak mit unzersetztem Chlorid, sondern daß beim Zusammenkommen von Ammoniak mit Chlorschwefel, den Phosphorchloriden und andern, eine gegenseitige Zersetzung auf eine ähnliche Art stattfindet, wie bei dem Quecksilberchlorid. Wegen der großen Anzahl von Atomen, in welcher das Ammoniak in einige dieser Verbindungen eingeht, läßt sich schließen, daß das Ammoniak in diesen eine zweifache Rolle spielt; daß es nämlich zum Theil als Base wirkt, zum Theil die Stelle des Wassers vertritt. Daher entlassen viele dieser Verbindungen bei mäßigem Erwärmen das Ammoniak meist unverändert, während andere ganz oder doch theilweis unverändert sich verflüchtigen können. Im Zinnchlorid-Ammoniak, welches dem Salmiak so ähnlich ist, kann man sich den Wasserstoff im Salmiak durch Zinn ersetzt denken. Man erhält die Verbindungen des Ammoniaks mit den Chloriden, wenn man über diese trocknes Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur so lange leitet, als Gewichtszunahme zu bemerken ist. — Es ist schon erwähnt worden, daß sich diese Verbindungen bei erhöhter Temperatur entweder unzersetzt (Aluminiumchlorid-, Zinnchlorid-, Quecksilberchlorid-Ammoniak) verflüchtigen, oder daß sie theilweis oder ganz zerlegt werden, indem Chlorid (so beim Silberchlorid-Ammoniak) oder auch Metall (so beim Titanchlorid- und Nickelchlorid-Ammoniak) zurückbleibt. Dieses letztere Verhalten hat darauf geführt, aus manchem Chloride, z. B. aus Titan- und Chromchlorid das Metall darzustellen, indem man nämlich über dieselben in erhöhter Temperatur anhaltend Ammoniak leitet.

Das Verhalten des Ammoniak gegen Bromide, Jodide und Cyanide ist im Allgemeinen dem Verhalten desselben gegen die Chloride ähnlich, nur wenige Verbindungen dieser Art sind aber bis jetzt dargestellt worden.

Digitized by Google

Wittstein (B. Rep. n. R. 7. S. 18) hat eine ausführliche Untersuchung über die Löslichkeit der in Wasser unlöslichen Salze und Metalloxyde in Ammoniak und Ammoniaksalzen angestellt, auf die ich hier nur hinweisen kann, da sie viel zu sehr in Einzelheiten gehen, um ausführlich mitgetheilt werden zu können.

Amylum. (1. B. S. 351.)

Die mit dem Namen Amidone bezeichnete innere Substanz der Stärkmehlkörner beträgt in der Kartoffel- und Getreidstärke 99¾ PC.; die fehlenden ¼ PC. bestehen in der äußern Hülle, welche nach Payen und Persolz (s. 1. B. S. 356) auch ein eigenthümliches Öl enthalten. Dieses Öl soll sich nach Payen im Kleister, im Brode wiederfinden, jedoch im Dextrin nicht vorhanden seyn, dagegen in den durch die Diastace abgeschiedenen Tegumenten und in dem Alkohol, womit die Stärke in der Kälte digerirt worden ist. Barry (Ann. de Ch. et de Phys. LXI. 66) erhitzte Kleister im Wasserbade auf 100° in einem Destillationsapparate. Das erhaltene Destillat war neutral, vom Geruch und Geschmack des Kleisters, wurde vom Jod nicht verändert, enthielt aber keine Spur von ätherischem Öl. Ebenso wenig wurde letzteres erhalten, als Kartoffelstärke mit chemisch reinem Alkohol wiederholt digerirt und die sämmtlichen Auszüge im Wasserbade destillirt wurden. Letztere enthielten blos ein wenig Chlorophyll und eine wachsartige Substanz. Das von Payen erhaltene Öl ist demnach in den Tegumenten nicht gebildet vorhanden, sondern bildet sich erst während der Gährung.

Das Amidon (Amidone) wird auf folgende Weise rein dargestellt: Man koche 1 Theil Stärke mit 100 Theilen Wasser unter beständigem Umrühren einige Stunden lang und dampfe die klare filtrirte Flüssigkeit zur Trockne ab; oder man stoße Stärke in einem Mörser mit etwas Wasser zu einem zusammenhängenden Brei an, der sodann mit kaltem Wasser ausgezogen und die erhaltene klar filtrirte Flüssigkeit zur Trockne gebracht wird; oder man kann auch gewöhnlichen frischbereiteten Stärkekleister mit kaltem Wasser vertheilen und durch Filtriren und Abdampfen des Auszugs Amidon erhalten. — Reines Amidon, in dünnen Schichten eingetrocknet, bildet durchscheinende, elastische, zähe und leicht zerbrechliche Blätter; es ist geschmack- und geruchlos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; in feuchter Luft zieht es 20—25 PC. Wasser an, schwillt auf und bleibt durchscheinend, elastisch und leicht zerbrechlich.

Das Amidon ist in kaltem und heißem Wasser unlöslich, aber sein Verhalten zum Wasser so eigenthümlich, daß eine Menge der widersprechendsten Ansichten daraus hervorgegangen sind. Es wird daher zweckmäßig sein, auf dieses Verhalten hier nochmals zurückzukommen, damit manche im 1. B. S. 332 u. 335 erwähnte Angaben berichtigt werden können. Das Amidon quillt nämlich im kalten Wasser auf, sich darin in Gestalt von gallertartigen, durchsichtigen Flocken vertheilend, von so großer Feinheit, daß sie selbst durch

Digitized by Google

die feinsten Filter gehen. Die auf diese Weise erhaltene schleimige Flüssigkeit besitzt alle Eigenschaften einer wirklichen Auflösung, ohne es in der That zu seyn. Die Flüssigkeit, an der Luft oder im luftleeren Raume abgedampft, verliert, sich concentrirend, ihre schleimige Beschaffenheit nach und nach; zur Hälfte abgedampft, wird sie opalisirend, und auf ein Filter gebracht, geht sie nur äußerst langsam hindurch, während auf dem Filter eine Menge feiner, durchsichtiger Flocken zurückbleiben; bis zur Syrupsconsistenz gebracht und erkaltet, gesteht sie zu einer durchscheinenden gallertartigen Masse. Wird diese Masse zwischen Leinwand gepreßt, so bleiben in dem Tuch eine Menge gallertartiger durchscheinender Flocken, die sich in kaltem und kochendem Wasser nicht mehr in dem Grade wie vorher vertheilen, und die beim Pressen durchgelaufene klare Flüssigkeit liefert, concentrirt und erkaltet, neuerdings eine Gallerte, welche immer wieder die nämlichen Erscheinungen darbietet, wenn man sie auf dieselbe Weise behandelt. — Das durch Ausziehen von zerriebener Stärke mit kaltem Wasser bereitete Amidon vertheilt sich mit Wasser von 65—70° vollkommen zu einer klaren, durchscheinenden Flüssigkeit. Hängt man es aber, in Leinwand eingebunden, in ein Gefäß mit kaltem Wasser, so bleibt die größte Menge davon als gallertartige Masse in der Leinwand zurück, und man sieht, daß nur ein kleiner Theil seine vollkommene Zertheilbarkeit behalten hat. — Die feinen Flocken des aufgequollenen Amidons verlieren bei der Entfernung des Wassers durch Abdampfen theilweise ihre Fähigkeit, sich so zu vertheilen, daß sie eine Art von Auflösung bilden, ohne übrigens das Vermögen, Wasser aufzusaugen und damit gallertartig aufzuquellen, einzubüßen; sie erleiden eine Art von Gerinnung. Durch langes, anhaltendes Kochen wird das Amidon übrigens wesentlich geändert, und nimmt die Eigenschaften eines Gummi an.

Die besondern Erscheinungen, welche die Stärkearten bei Behandlung mit heißem Wasser darbieten, erklären sich leicht aus dem oben angeführten Verhalten des Amidons zum Wasser. Erwärmt man Kartoffel- oder Getreidstärke mit Wasser, so wird das Gemenge bei 65—70° dick und schleimig, und bei einer nicht zu großen Menge Wasser gesteht es nach dem Erkalten zu einer zähen oder zitternden, durchscheinenden oder undurchsichtigen, weichen Gallerte, zu dem sogenannten Stärkekleister; er ist ein Gemenge von mehr oder weniger aufgequollenem Amidon und den äußern, im Wasser unveränderlichen Hüllen der Stärkkörner. Vertheilt man den Stärkkleister in sehr vielem kalten Wasser und filtrirt, so fließen die feinsten aufgequollenen Amidontheilchen mit dem Wasser durch das Filter hindurch, und die gröbern Flocken bleiben als Gallerte auf dem Filter zurück. Kocht man 1 Th. Stärke in 100 Th. Wasser und läßt erkalten, so setzen sich in der Ruhe die gröbern unvollkommen vertheilten Flocken des Amidons mit den weißern Hüllen zu Boden, und die darüberstehende klare Flüssigkeit enthält die feinsten Flocken vertheilt, ohne, wie bemerkt, aufgelöst zu seyn. Wird Stärke mit wenig Wasser zerrieben, so dringt das Wasser, indem die äußern Hüllen zerrissen

Digitized by Google

werden, in das Innere der Stärkkörner ein, es lösen sich die aufgequollenen feinsten Flocken des Amidons ab, und zertheilen sich in dem Wasser.

Guerin Varry betrachtet die Stärkarten zusammengesetzt aus einer in kaltem und heißem Wasser vollkommen löslichen Substanz, die er Amidine (60,45 PC.) nennt, und aus einer unauflöslichen Materie, die sich in gallertartigen Flocken beim Abdampfen ꝛc. der Auszüge von Stärke und Stärkkleister abscheidet, und die durch das Amidine auflöslich gemacht würde; er nennt letztere Amidin soluble (39,53 PC.) Die gallertartigen Flocken, welche beim Kochen von Stärke mit viel Wasser sich beim Erkalten absetzen, betragen 2,94 PC. und werden von Varry mit dem Namen Amidin tégumentaire bezeichnet. Letzteres ist mit Amidin soluble isomerisch, bis auf die äußern Hüllen der Stärkkörner, welche damit gemengt sind. — Nach Payen enthält das bisher als wasserfrei angenommene Stärkmehl noch 1 At. Wasser, welches bei der Verbindung mit Bleioxyd abgegeben wird. Bei 140° getrocknetes Stärkmehl bestand aus 44,47 Kohlenstoff, 6,08 Wasserstoff und 49,23 Sauerstoff. Mit dem Namen einer Amidonlösung wird die klare, farblose Flüssigkeit bezeichnet, welche man erhält, wenn Stärke in vielem Wasser gekocht und filtrirt wird; nach dem oben Vorgetragenen bleibt es aber unentschieden, ob das, was hier Lösung genannt ist, in der That eine wahre Auflösung ist oder nicht. Das Verhalten der Stärklösung zu andern Stoffen ist im 1. B. S. 332 beschrieben worden. Sie wird auch durch Baryt- und Kalkwasser in dicken weißen Flocken gefällt, welcher Niederschlag sich bei Überschuß von beiden Erden und Zusatz von wenig Wasser wieder vollkommen auflöst. Beim trocknen Erhitzen von Stärke mit einem großen Überschuß von Kalk soll sich, nach Fremy, Essiggeist (Acetone) und ein anderer flüssiger Körper bilden, den er Metacetone nennt. Basisch essigsaures und basisch salpetersaures Bleioxyd geben mit Amidonlösung einen dicken weißen, im Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher 28 PC. Bleioxyd enthält. Setzt man der Amidonlösung vor der Vermischung mit basisch salpetersaurem Bleioxyd Ammoniak zu, so enthält der Niederschlag ungefähr gleiche Gewichtstheile Amidon und Bleioxyd. Eine Amidonlösung wird durch Alkohol in dicken Flocken coagulirt; nach der Entfernung des Alkohols ist das Amidon im Wasser wieder vollkommen vertheilbar.

Unter dem Namen Dextrin (s. 1. B. S. 334) wird in Frankreich das Produkt einer unvollkommenen Einwirkung von Gerstenmalz auf Kartoffelstärke in Gestalt einer durchsichtigen oder durchscheinenden Masse, oder als dicker Syrup, der als Nahrungsmittel ꝛc. dient, in den Handel gebracht. Neben Amidonzucker und Gummi enthält das Dextrin noch eine beträchtliche Portion unverändertes Amidon.

Das Flechten-Stärkmehl (1. B. S. 337), durch Auskochen des mit Kalilauge behandelten und ausgewaschenen isländischen Mooses, Fällen des Decocts mit Alkohol und Auswaschen mit Wasser und Alkohol darge-

Digitized by Google

stellt, hat mit dem Getreid-Stärkmehl gleiche Zusammensetzung. Ein wässeriges Decoct des mit Kali ausgezogenen isländischen Mooses wird von Jod stark geblaut, während das daraus auf die angegebene Weise gefällte Stärkmehl von Jod nicht verändert wird. Die blaue Färbung des Decocts verschwindet an der Luft von selbst. — Ein wässeriges Decoct des nicht vorläufig mit Kali behandelten Mooses wird von Jodtinktur braungrün; in verschlossenen Gefäßen erhält sich diese Färbung unverändert, an der Luft aber setzt sich ein gelbbrauner Niederschlag zu Boden und die darüber stehende Flüssigkeit erscheint rein blau. Jene blaugrüne Färbung war also das Resultat von gelb und blau, verunreinigt mit dem braungrauen Farbstoff des Moosdecocts. Eigenthümlich aber ist es, daß der gelbgefärbte Stoff sich nur an der Luft absetzt. — Wenn nun also auch im isländischen Moos offenbar auch gewöhnliches Stärkmehl vorkommt, so enthält doch die reine Moosstärke kein solches, da es durch das Abwaschen des mit Kali behandelten Mooses fortgegangen ist.

Das Inulin (1. B. S. 337) zeigte ebenfalls die Zusammensetzung des Stärkmehls. Reibt man ein Gemenge von Inulin und Stärkmehl mit Wasser ab, so wird die Flüssigkeit von Jod braungrün gefärbt und nach einiger Zeit setzt sich eine blaue Schicht Jodstärke und darüber eine gelbe Schicht Jodinulin ab. — Ein aus Inulin und Stärke bereiteter Kleister wird von Jod um so mehr ins Grüne fallend gefärbt, je mehr Inulin vorhanden ist.

Antimonium. (1. B. S. 358.)

Stellt man das Antimon aus dem Schwefelantimon mittelst Eisen dar (1. B. S. 359), so ist zur Abscheidung des Schwefeleisens von dem Metall, da das spec. Gewicht beider nur wenig verschieden ist, die Vorsicht nöthig, daß man zu Ende der Operation Weißglühhitze gibt, so wie, daß man genau das Verhältniß Eisen anwendet, welches zur Bildung des ersten Schwefeleisens erforderlich ist. Dies beträgt auf 100 Th. Schwefelantimon 42 Th. Eisen; nimmt man mehr, so entsteht eine Legirung von beiden Metallen, welche sich theils mit der Schlacke, theils mit dem Regulus mengt. Je feiner das Eisen vertheilt ist, desto schneller geht die Reduktion von statten und desto weniger Schwefelantimon verflüchtigt sich vor der Reduktion. Eine Verflüchtigung von Antimon ist dabei unvermeidlich, meistens beträgt der Verlust an Metall 17—22 PC. Roheisen ist zur Reduktion des Schwefelantimons untauglich, es verbindet sich nur sehr schwierig mit Schwefel, und bei seiner Anwendung bleiben Schlacke und Regulus gemengt mit einander. — Die Ausbeute an Metall wird vermehrt, wenn man bei der Reduktion Stoffe zusetzt, die sich mit dem Schwefeleisen zu verbinden vermögen und es specifisch leichter und schmelzbarer machen. Dahin gehören ganz vorzüglich die alkalischen Schwefelmetalle oder die Gemenge ihrer schwefelsauren Salze mit Kohle. Das Schwefelnatrium z. B. bildet mit Schwefeleisen eine in der Rothglühhitze leicht schmelzbare Verbindung, und wenn man eine Mischung

Digitized by Google

von Glauberſalz, Kohle, Schwefelantimon und metalliſchem Eiſen zuſammenſchmilzt, ſo geht die Reduktion in einem gut ziehenden Windofen raſch und bei Rothglühhitze von ſtatten. Es iſt aber ein richtiges Verhältniß der Ingredienzien dabei nöthig, denn man verliert an Metall, wenn die Quantität des Schwefelnatriums eine gewiſſe Gränze überſteigt und die des Eiſens nicht vermehrt wird. Das beſte Verhältniß iſt 100 Schwefelantimon, 42 metalliſches Eiſen, 10 waſſerfreies ſchwefelſaures Natrum und 2¼ Kohle. Man erhält 60—64 PC. Metall. Im Großen läßt ſich dieſe Operation auch in Reverberiröfen bewerkſtelligen. Je feiner Schwefelantimon und Eiſen vertheilt ſind, deſto ſchneller geht das Schmelzen von ſtatten. Anſtatt des Schwefelnatriums kann man ſich auch eines Gemenges von kohlenſaurem Natrum mit Kohle zur Erreichung des nämlichen Zweckes bedienen. Ein Gemeng von 100 Schwefelantimon, 10 kohlenſaurem Natrum, 1 Kohle und 42 Eiſen gibt 62 PC. Metall, nur iſt die Schlacke nicht ſo leichtflüſſig und das Entweichen der Kohlenſäure verurſacht ein Aufblähen der Maſſe. Eiſenoxyde, z. B. Hammerſchlag, Spatheiſenſtein und Friſchſchlacke, laſſen ſich bei Zuſatz paſſender Quantitäten Kohle und kohlenſauren Natrums mit Vortheil zur Reduktion des Schwefelantimons benutzen.

Zur Darſtellung eines reinen arſenikfreien Antimons, ſind bereits im 1. B. S. 340 mehrere Vorſchriften ertheilt worden. Liebig befolgt jetzt folgendes Verfahren: 16 Theile käufliches oder nach obigen Vorſchriften dargeſtelltes metalliſches Antimonium zerſchlägt man in Stücke, mengt ſie mit 1 Theil Schwefelantimon und 2 Theilen trocknem kohlenſaurem Natrum und ſchmilzt das Gemenge in einem heſſiſchen Schmelztiegel zuſammen, es 1 Stunde lang im Fluſſe erhaltend. Man läßt den Tiegel alsdann kalt werden, zerſchlägt ihn, ſondert die Schlacke ab, zerſtückelt den erhaltenen Regulus wieder, behandelt ihn wie vorhin mit 1½ Theilen kohlenſ. Natrum und läßt die Maſſe ebenfalls eine Stunde lang ſchmelzen. Auf die nämliche Weiſe behandelt man das Metall zum drittenmal mit 1 Th. kohlenſaurem Natrum. Die Schlacke von der erſten Schmelzung iſt dunkelbraun, nach der zweiten hellbraun, und nach der dritten hellgelb, beinahe zitronengelb oder gelblichweiß. Nach der dritten Schmelzung iſt, nach Liebig, das Metall frei von Kupfer, Eiſen, Schwefel und Arſenik.

Der Zuſatz von Schwefelantimon bei dieſer Reinigungsmethode hat den Zweck, die Metalle, welche man entfernen will, in Schwefelmetalle zu verwandeln; ihre Abſcheidung beruht auf der Eigenſchaft des Schwefeleiſens und Schwefelkupfers, mit dem Natrum leichtflüſſige Verbindungen zu bilden. Enthält das käufliche Metall kein Arſen, ſo tritt ein Theil des Sauerſtoffs des Natrums an das Antimon, damit Antimonoxyd bildend, welches mit einer gewiſſen Portion Schwefelantimon ſich mit der Schlacke vereinigt; enthält es aber Arſen, ſo tritt der Sauerſtoff des alkaliſchen Oxyds an das Arſen; es wird kein Antimon oder verhältnißmäßig weniger oxydirt, und in der Schlacke findet man alsdann arſenigſaures und arſenikſaures Natrum. Von 100 Theilen unreinem Metall und 6¼ Th. Schwefelantimon erhält man

Digitized by Google

94 Theile reines Antimon. — Wenn der arsenhaltige Regulus, den man dieser Reinigung unterworfen, sehr viel Antimoneisen, also keinen oder wenig Schwefel enthält, so muß der Zusatz des Schwefelantimons vergrößert werden; man nimmt in diesem Fall 8 Theile Regulus antimonii, 2 Theile Schwefelantimon und 2 Theile kohlensaures Natrum. Ehe das Eisen nicht vollständig in Schwefeleisen verwandelt ist, läßt sich die Trennung des Arsenik nicht bewerkstelligen. Buchner (Rep. n. R. 8. B. S. 268) erhielt nach diesem Verfahren das Antimon erst nach der vierten Umschmelzung arsenikfrei; es war aber auch jetzt noch nicht absolut rein, denn als es in einem Porcellanmörser zerrieben und mit verdünnter Salpetersäure einige Tage lang digerirt wurde, fanden sich in der abfiltrirten Flüssigkeit Blei, etwas Kupfer und eine Spur Eisen. Übrigens betrug der Verlust an Metall 14 PC. Ist das Schwefelantimon bleihaltig, so ist es am besten, den Regulus daraus nach Berthiers Methode darzustellen, nach welcher man 100 Schwefelantimon mit 42 Eisenfeilspähnen, 10 trocknem Glaubersalz und 2 Kohlen zusammenschmelzen soll. Von 100 Theilen Schwefelantimon erhält man 60—62 Regulus, welcher dann erst nach Liebigs Methode völlig zu reinigen ist. Dagegen bemerkt aber Liebig (Ann. d. Ph. XXII. S. 53), daß ein bleihaltiges Schwefelantimon unter allen Umständen einen bleihaltigen Regulus liefert.

Liebig hat übrigens noch einige Vorsichtsmaßregeln bekannt gemacht (s. Ann. d. Ph. XXII. S. 58), um das Antimon in 2—3 Schmelzungen arsenfrei zu erhalten. Man muß erstens das Hineinfallen von Kohlenstaub oder Kohlenstückchen während des Schmelzens auf das sorgfältigste vermeiden, weil sonst die in den Schlacken befindliche Arsen- oder arsenige Säure wieder reduzirt und der Regulus, auch wenn er schon frei von Arsen wäre, wieder arsenikhaltig würde. (In Buchners Versuchen wurde diese Cautele auch sorgfältig beobachtet.) — Der Regulus des Handels ist entweder bei Eisenüberschuß erhalten und enthält dann Antimoneisen und Schwefeleisen, oder bei Mangel an Eisen und dann enthält er noch Schwefelantimon und Schwefeleisen. Letzteres besitzt fast gleiches spec. Gewicht mit dem Antimon, bleibt daher mit dem Regulus leicht gemengt. — Die von Liebig beschriebene Methode ist vorzugsweise auf die Reinigung von Regulus Antimonii berechnet, welcher kein Antimoneisen enthält. Indessen kommt der antimoneisenhaltige Regulus auch sehr häufig im Handel vor; Buchner hatte einen solchen; daher der größere Verlust. — Reines Antimon verliert beim Schmelzen mit kohlensaurem Natrum nicht merklich an seinem Gewicht, aber desto mehr, je unreiner es ist. Alles Schwefeleisen zieht sich in die Schlacke ein. Dieser Verlust wird, wenn der rohe Regulus Eisen oder Schwefelantimon enthält, zum Theil durch Antimon ersetzt, welches aus dem zugesetzten Schwefelantimon durch das Eisen oder aus dem Schwefelantimon durch überschüssiges kohlensaures Natrum abgeschieden wird. Diese Quantität beträgt 14—17 PC. Bei Beschreibung einer Methode handelt es sich, wie Liebig sagt, vor allem um das Princip der Methode; die Ausführung muß von den

Digitized by Google

Bearbeitern natürlich der verschiedenen Zusammensetzung des Materials angemessen modifizirt werden. Bei Reinigung eines Antimoneisen enthaltenden Regulus muß der Zusatz von Schwefelantimon, wie auch schon vor erwähnt wurde, in dem Verhältniß vergrößert werden, als der Eisengehalt steigt; doch läßt sich darüber kein bestimmtes Maaß geben. Hat man größere Mengen von rohem Regulus zu reinigen, so behandle man vorher eine Probe von ¼ Pf. nach der Vorschrift; es wird sich dann leicht beurtheilen lassen, ob der Zusatz von Schwefelantimon vergrößert werden muß oder nicht. Hat man zu viel Schwefelantimon genommen, so kann man durch Schmelzung der Schlacke mit Kohle das Antimon, freilich mit viel Arsenik verunreinigt, wieder erhalten. Anthon (B. Rep. IX. S. 337) bemerkt noch, daß man die Schmelzung in keinem Graphittiegel vornehmen darf, denn beobachtet man diese Vorsicht nicht, so erhält man ein Antimon, was zwar beim Zerschlagen einen stark glänzenden Bruch zeigt, aber so viel Natrium enthält, daß es an der Luft sehr bald ein mattes Ansehen bekommt, einen starken alkalischen Geschmack besitzt und nach längerer Zeit auf seiner Oberfläche eine starke Auswitterung von kohlensaurem Natrum zeigt. Dieser Natriumgehalt entsteht durch die reduzirende Kraft des in der Graphittiegelmasse enthaltenen Kohlenstoffs auf das in der Mischung enthaltene kohlensaure Natrum, und es scheint, als werde durch die gleichzeitige Anwesenheit des Antimons die Reduktion des Natrums bei einem bedeutend niedrigen Hitzgrad bewirkt.

Das nach Wöhlers Angabe (s. 1. B. S. 341) gereinigte Antimon behält seinen ganzen Eisen- und Kupfergehalt, außerdem eine gewisse Quantität Kalium. Berzelius schmilzt feingepulvertes Antimon mit seinem halben Gewicht Antimonoxyd zusammen; in diesem Fall werden Arsen, Schwefel und die fremden Metalle, bis auf das Blei, wenn es bleihaltig war, durch den Sauerstoff des Oxyds oxydirt.

Der gereinigte Regulus Antim. ist silberweiß, ausgezeichnet glänzend, von kleinkörnigem, oder, wenn er schnell erstarrt ist, von großblättrigem Bruche. Auf der Kohle vor dem Löthröhr schmilzt er zu einer Kugel von glänzend reiner Oberfläche, und wenn man mittelst des Löthrohrs einen Luftstrom auf die glühende Kugel leitet, geht das Metall in dicken, weißen, völlig geruchlosen (?) Dämpfen weg und verbrennt vollständig, ohne daß die Mitwirkung der Flamme erforderlich ist. Läßt man eine Kugel des Metalls, nachdem es glühend gewesen ist, langsam auf der Kohle erkalten, so umgibt es sich nach dem Erstarren mit einem Netzwerk von feinen, ganz weißen oder perlweißen, perlmutterglänzenden Nadeln von Oxyd. Fällt aus einem Tiegel flüssiges glühendes Antimon von einer gewissen Höhe auf einen Tisch oder die Erde, so zertheilt sich das Metall in viele kleine Kugeln, welche mit lebhaftem Funkensprühen verbrennen. Mit Salpeter verpufft, gibt es ein blendend weißes Antimonium diaphoreticum. Mit Salpetersäure gekocht, findet man in der Salpetersäure kein Eisen oder Kupfer. Den unreinen Regulus kann man, wie im 1. B. S. 343 angegeben worden ist, auf seine Beimischungen prüfen. Er schmilzt schwerer auf Kohle, die Kugel überzieht sich mit einer

Digitized by Google

Schlacke von Schwefeleisen oder andern Schwefelmetallen, wird matt und glanzlos und brennt nicht vor dem Löthrohr fort, wenn man die Flamme entfernt. Der Oxydanflug auf der Kohle ist nicht weiß, sondern mehr oder weniger gelb. In Beziehung auf den Arsenikgehalt bemerkt Liebig, daß man beim Schmelzen auf der Kohle vor dem Löthrohr noch $\frac{1}{10000}$ desselben im Antimon durch den Geruch entdecken kann, daß aber bei fortgesetztem Schmelzen und Verbrennen des Antimons das Arsen nach und nach verflüchtigt wird, daß es zuletzt einen geruchlosen Rauch von sich gibt. Buchner überzeugte sich, daß, wenn man das arsenhaltige Antimon auf der Kohle in guter Reduktionsflamme schmilzt, anfangs auch kein Arsenikgeruch wahrgenommen werden kann, besonders wenn von diesem Metall nur sehr wenig vorhanden ist, daß aber beim Entfernen der geschmolzenen Metallkugel aus der Löthrohrflamme meistens erst nach einigen Augenblicken der Lufteinwirkung ein weißer Rauch aufzusteigen beginnt, woran man dann den Arsengeruch wahrnehmen kann. Übrigens hat man bei der Prüfung des Metalls auf Arsenik darauf Bedacht zu nehmen, Stücke aus dem Innern des Regulus zu wählen, indem man alle Unreinigkeiten wieder findet, wenn Theile von der Aussenseite, die nicht vollständig von der Schlacke befreit sind, einer Untersuchung unterworfen werden.

Zu Vitrum antimonii. (1. B. S. 345.)

Werner (Ann. d. Ph. 27. S. 89) gibt zur Bereitung des Spießglanzglases folgende Vorschrift: Gestoßenes und durch ein feines Haarsieb geschlagenes Schwefelantimon wird auf die Platte eines liegenden Reverberirofens 2 Finger hoch aufgetragen und gelindes Feuer gegeben, während das Pulver immerwährend umgerührt wird, mittelst einer siebförmig durchlöcherten Krücke. Das Feuer ist so zu leiten, daß die durch Verbrennen des Schwefels erzeugte schwefligte Säure immer mäßig dampft, und ohne daß der Schwefel sich entzündet. Geschieht letzteres, so muß durch eiliges Verſperren der Züge und Wegnahme des Feuers die Temperatur vermindert werden; tritt aber der Fluß dennoch ein, so ist die klumprige oder geschmolzene Masse noch heiß aus dem Ofen zu nehmen, neuerdings zu stoßen und einer nochmaligen Operation zu unterwerfen. Beim Erkalten hängt das geschmolzene Schwefelantimon der Eisenplatte so fest an, daß die Masse auch mit dem Meißel zu trennen ist. Wenn die Arbeit einen guten Fortgang hat, so steigert man, wenn sich die Dämpfe der schwefligen Säure vermindern, die Temperatur bis zur gelinden Rothgluth, die Masse darin so lange unterhaltend, als sich noch schwefligte Säure entwickelt. Man läßt jetzt den Ofen durch kurze Zeit ausfühlen, krückt dann die aschgraue antimonige Säure heraus, trägt eine neue Quantität gestoßenen Schwefelantimons ein und verfährt wie früher. Das Schmelzen der antimonigen Säure mit Schwefelantimon unternimmt man am besten in mäßig großen hessischen Schmelztiegeln, um durch beschleunigte Schmelzung dem Verbrennen des Schwefels vorzubeugen; man läßt

Digitized by Google

den bedeckten Tiegel so lange in der Gluth, bis die Masse ruhig mit spiegelnder Fläche fließt, und gießt auf eine Marmorplatte oder blankes Kupferblech aus, stellt den ausgeleerten Schmelztiegel gleich in die Gluth zurück, trägt eine neue Quantität der Mischung ein, und fährt auf diese Art fort, in kurzer Zeit eine bedeutende Menge Spießglanzglases erzeugend. Das geschmolzene Produkt zerspringt beim Erkalten in größere Stücke, die man nach Belieben in kleinere zerbricht. Es folgen 4 verschiedene quantitative Verhältnisse, wodurch 4 verschiedene Farbennüancen des Spießglanzglases erzeugt werden.

1.) 100 antimoniger Säure mit 6,69 Schwefelantimon geschmolzen, geben ein dunkel hyacinthrothes, durchscheinendes Glas von glasartigem Bruch. 2.) 100 antimonige Säure mit 5,28 Schwefelantimon geben ein sehr schönes, durchsichtiges, hyacinthrothes Glas. 3.) 100 antimonige Säure mit 4,39 Schwefelantimon geben ein gelblichrothes, durchscheinendes Glas. 4.) 100 antimonige Säure mit 3,35 Schwefelantimon geben ein röthlichgelbes, durchsichtiges Glas. Nach Berzelius soll der Bruch von gutem Vitrum antimonii nicht glasartig, sondern krystallinisch seyn; mehrere Versuche, es so zu erhalten, schlugen Werner fehl. — Noch ist zu bemerken, daß nach diesen Angaben leicht ein anderes Produkt erzielt werden könnte, da der Erfolg einzig und allein durch die antimonige Säure bedingt wird; enthält sie noch Schwefelantimon, so wird die Menge des zuzusetzenden vermindert; einige Versuche im Kleinen ausgeführt, würden über das richtige Verhältniß am besten belehrend seyn.

Antimonium diaphoreticum. (1. B. S. 351.)

Über Darstellung der Antimonsäure zum arzneilichen Gebrauch hat Storch (s. Archiv der Pharm. 14. S. 96) Erfahrungen mitgetheilt. Er erwähnt, daß eigentlich der Rechnung nach zur vollkommenen Oxydation von 1 Th. Schwefelantimon 2½ Th. Salpeter hinreichen (ein Verhältniß, das schon Neumann, Wiegleb u. a. m. beobachteten) und daß die Ausbeute an Antimonsäurehydrat dem Gewicht des Schwefelantimons gleich seyn müsse. Durch unvollständige Verbrennung, Verflüchtigung von Antimonoxyd, Verunreinigungen sowohl des Antimons, als des Salpeters u. s. w. wird jedoch die Ausbeute um ¼ veringert und es erscheint rathsam, lieber 3 Th. Salpeter zu nehmen. Je nachdem übrigens die Menge des Salpeters größer oder geringer ist, und man Antimonmetall oder Schwefelantimon anwendet, ändert sich bekanntlich auch die Zusammensetzung des Antim. diaphor. non ablut. Sein Verfahren zur Darstellung des Antimon. diaphoret. album weicht darin von dem, welches die Preuß. Pharm. vorschreibt, ab, daß Schwefelantimon und daher auch roher Salpeter genommen und die verpuffte Masse nicht blos in saures Wasser eingetragen, sondern auch das abgesetzte Pulver zu vollständigerer Oxydation und Entfernung des Kalis mit Salpetersäure digerirt wird. Käufliches Schwefelantimon, welches Eisen und Arsen enthält, kann

Digitized by Google

zwar nicht zur Bereitung eines Ant. diaph. non ablut. angewendet werden, liefert aber sehr gut reine Antimonsäure.

1 Theil fein gepulvertes Schwefelantimon und 3 Th. krystallisirter geschmolzener und gepulverter Salpeter werden gemengt, nach und nach verpufft und diese Masse noch eine Zeitlang geschmolzen. Die noch heiße Masse wird löffelweise in reines, mit Salpetersäure angesäuertes Wasser eingetragen und das Ganze, unter öfterm Bewegen des Innhalts, auf einige Stunden in Digestion gestellt. Reagirt nach dieser Zeit die Flüssigkeit alkalisch, so wird sie noch angesäuert und die Digestion fortgesetzt, röthet sie aber Lakmus, so wird sie vom Sedimente abgegossen und bei Seite gestellt; sie kann nachher mit kohlens. Kali abgestumpft, abgedampft und auskrystallisirt werden, wobei, wenn es der Mühe lohnt, der Salpeter von dem Duplikatsalze geschieden werden kann. Das zarte Pulver wird nun mit verdünnter Salpetersäure zur Consistenz eines Breies angerührt und bis zur Trockne digerirt; entwickelt sich auch beim Zusatz von etwas Salpetersäure kein salpetrigsaurer Dampf mehr, so wird der Brei mit mehr Wasser verdünnt, stehen gelassen, die über dem abgesetzten Pulver stehende Flüssigkeit abgegossen, das Pulver hinreichend abgewaschen, und zuletzt das Ganze auf ein dichtes Colatorium gegeben. Das Präparat wird getrocknet, zerrieben und aufbewahrt. Die Ausbeute an Antimonsäure beträgt ⅔ des angewendeten Schwefelantimons.

Schwefelantimon. (1. B. S. 555.)

Das Schwefelantimon ist eisengrau, das natürliche grauschwarz, von metallischem Glanz; das alkoholisirte Pulver besitzt, auf Papier gestrichen, eine schwarzrothe Farbe; es ist etwas schwerflüssiger, als das Metall. Beim Glühen in Wasserstoffgas wird es vollkommen unter Bildung von Schwefelwasserstoffgas entschwefelt. — Das im Handel vorkommende Schwefelantimon unterscheidet sich nur wenig in seinen äußern Eigenschaften von dem reinen künstlich dargestellten, es gibt aber gewöhnlich kein rothschwarzes, sondern ein schwarzes Pulver. Wenn natürliches Schwefelantimon in einer Glasröhre zum schwachen Glühen erhitzt und schnell in kaltes Wasser geworfen wird, so gibt es, fein zerrieben, ein rothbraunes Pulver, während der nämliche Körper, ohne diese Behandlung erlitten zu haben, unter allen Umständen ein schwarzes Pulver liefert.

Auf nassem Wege wird Schwefelantimon erhalten, wenn man gewöhnlichen officinellen Kermes mit einer kochenden Auflösung von Weinsteinsäure behandelt, welche ihm seinen Gehalt an Oxyd und Kali entzieht und reines Schwefelantimon zurückläßt. Aus den sogenannten oxydfreien Kermesarten (1. B. S. 560), welche Verbindungen von Schwefelantimon mit Schwefelkalimetallen sind, bleibt Schwefelantimon zurück, wenn sie mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht und sorgfältig ausgewaschen werden. Das auf nassem Wege dargestellte Schwefelantimon besitzt eine schöne, lebhafte, kermesbraune Farbe, stellt ein leichtes, lockeres, nicht krystallinisches Pulver dar,

Digitized by Google

welches sich in der Wärme in kohlensauren Alkalien vollkommen löst; gibt auf Papier gestrichen einen rothbraunen Strich; verliert bei 100° alles hygroskopische Wasser; trocken erhitzt, schmilzt es ohne Gewichtsverlust zu gewöhnlichem Schwefelantimon zusammen; ist geschmack- und geruchlos; verglimmt bei Berührung mit einem glühenden Körper zu Oxyd und antimoniger Säure; mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage in Berührung, wird es schwarz, krystallinisch, und geht mit diesem Farbenwechsel aus dem amorphen Zustande in den des gewöhnlichen krystallisirten Schwefelantimons über. Wenn es mit Weinsteinsäure in der Wärme Schwefelwasserstoff entwickelt, so enthält es ein alkalisches Schwefelmetall, und wenn die weinsaure Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas einen feuerrothen Niederschlag gibt, so war ihm Antimonoxyd beigemischt.

Dieses Präparat besitzt auf den Organismus eine ähnliche, obwohl ungleich stärkere Wirkung, als das gewöhnliche schwarze Schwefelantimon; beide verhalten sich zu einander, wie Schwefelmilch zu Schwefelblumen.

Antimonschwefelhydrat wird erhalten, wenn man in eine Auflösung von Brechweinstein oder in die eines andern Antimonoxydsalzes Schwefelwasserstoffsäure leitet. Es entsteht ein feuerrother Niederschlag von flockiger Beschaffenheit, der von dem vorigen durch einen constanten Wassergehalt verschieden ist. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen hat man dieses Hydrat vollkommen rein.

Es ist zwar schon im 1. B. beim Artikel Antimonium von dem Verhalten der Alkalien gegen Schwefelantimonium die Rede gewesen; da jedoch daselbst Manches nicht so ausführlich abgehandelt wurde, als es die Wichtigkeit des Gegenstands erfordert, so halte ich für zweckmäßig, das hieher Gehörige aus Liebig's Handwörterbuch der Chemie 1. B. S. 439, wo dieser Gegenstand sehr umfassend bearbeitet worden, noch nachzutragen.

Das auf nassem Wege dargestellte Schwefelantimon löst sich schon in der Kälte vollkommen in den Ätzlaugen auf, wenn es, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, damit zusammengebracht wird. Die Auflösung nennt Liebig vollkommene Auflösung. Diese Auflöslichkeit hat aber eine bestimmte Gränze. Bringt man dagegen mehr Schwefelantimon mit der Lauge zusammen, als in der Kälte aufgelöst werden kann, so wird dieser Überschuß zersetzt, und nur eins der Produkte dieser Zersetzung geht in die Auflösung ein, die Liebig unvollkommene Auflösung nennt; es bleibt ein körnig krystallinischer, gelber Rückstand, der aber verschwindet, wenn er wiederholt mit neuer Lauge digerirt wird. Die Zersetzungsprodukte sind nun folgende: Das Alkali gibt seinen Sauerstoff an einen Theil des Schwefelantimons ab, sich mit seinem Schwefel verbindend; es entsteht dadurch auf der einen Seite Schwefelalkalimetall, auf der andern Antimonoxyd; gegen 1 At. Antimonoxyd bilden sich 3 At. der ersten Schwefelungsstufe des Alkalimetalls. Schwefelkalium löst Schwefelantimon in beträchtlicher Menge auf, und Antimonoxyd bildet mit freiem Alkali eine in Wasser, namentlich aber in schwachen Alkalilaugen, lösliche Verbindung. Die vollkommene Auf-

Digitized by Google

lösung enthält demnach, neben freiem Alkali, alles in Wirkung tretende Schwefelantimon in der Form von einer Verbindung von 3 At. Schwefelkalium und 1 At. Schwefelantimon und einer Verbindung von 1 At. Antimonoryd mit Kali. — Die Auflöslichkeit des Schwefelantimons wird nun begrenzt durch die Auflöslichkeit des Antimonoryds in der vorhandenen Ätzlauge. Ist diese mit Antimonoryd-Alkali gesättigt und wird derselben mehr Schwefelantimon zugesetzt, so geht die Zersetzung desselben durch das vorhandene freie Alkali wie vorher von statten, nur mit dem Unterschied, daß das neugebildete Antimonoryd sich nicht auflösen kann; es bleibt ein Rückstand, welcher ein Gemenge ist von zwei Verbindungen, nämlich von Antimonoryd-Alkali und Antimonoryd-Schwefelantimon. Dieses Gemenge ist der im 1. B. S. 347 beschriebene Crocus antimonii. Das auf Kosten des überschüssig zugesetzten Schwefelantimons neugebildete Schwefelkalium geht aber in die Auflösung ein, und mit ihm eine neue Portion Schwefelantimon. Die Flüssigkeit, welche oben unvollkommene Auflösung genannt wurde, enthält demnach, bei gleichem Volumen und Concentration, die nämliche Quantität Antimonoryd-Alkali, wie die vollkommene Auflösung; sie enthält aber eine größere Menge Schwefelkalium und mehr Schwefelantimon. Aus der vollkommenen Auflösung wird durch Säuren Antimonschwefelhydrat gefällt, ohne daß eine Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas dabei statt findet. Dieß rührt daher, daß die Schwefelmenge des Schwefelkaliums genau entspricht dem Sauerstoffgehalt des Antimonoryds; beide befinden sich in der Flüssigkeit neben einander. Durch den Zusatz einer Säure muß mithin das Schwefelkalium zerlegt werden in Alkali und in eine Quantität Schwefelwasserstoff, welche genau hinreicht, um mit dem Antimonoryd Wasser und Schwefelantimon zu bilden. — Die unvollkommene Auflösung (s. 1. B. S. 361), verhält sich anders. Es fällt zwar ebenfalls auf Zusatz einer Säure Schwefelantimonhydrat nieder, zugleich entwickelt sich aber auch eine reichliche Menge Schwefelwasserstoffgas; dieß kann natürlich nicht anders seyn, da das zur Reduktion desselben erforderliche Antimonoryd bei der Bildung dieser Auflösung als Crocus zurückbleibt. — Werden die beiden Auflösungen des Schwefelantimons im koncentrirten Zustande mit kohlensaurem Ammoniak oder mit doppelt-kohlensauren fixen Alkalien versetzt, so erhält man, wie ebenfalls schon S. 362 1. B. erwähnt worden, einen schmutzig braunen, gallertartigen Niederschlag, bestehend aus 3 At. Schwefelantimon und 1 At. Schwefelkalium oder Natrium, und es bleibt in der Flüssigkeit Schwefelkalium oder Natrium zurück. Es findet ferner eine Zersetzung des Antimon-Alkalis statt, von welchem der größte Theil niederfällt, wenn durch den Zusatz des doppelt-kohlensauren Salzes das ätzende Alkali in einfach kohlensaures übergeht. Die Abscheidung des Antimonoryds wird aber nicht ausschließlich von dem Zusatz des doppelt-kohlensauren Salzes bewirkt, sondern da das Antimonoryd eine ausgezeichnete Verwandtschaft zu Schwefelantimon besitzt, mit dem es Verbindungen in festen Verhältnissen bildet, so erfolgt bei der Abscheidung beider aus der nämlichen Flüssigkeit eine partielle Zersetzung des Schwefelan-

Digitized by Google

timon-Schwefelalkalimetalls, in der Art, daß ein Theil des letztern vertreten wird durch Antimonoxyd. Es muß einleuchten, daß der bei der Zersetzung der vollkommenen Auflösung mit doppelt-kohlensauren Alkalien erhaltene Niederschlag mehr Oxyd enthält, als bei der unvollkommenen; denn die letztere enthält, im Verhältniß zum aufgelösten Schwefelantimon, von Anfang an weniger Oxyd. Einfach kohlensaure Alkalien lassen die genannten Schwefelantimon-Auflösungen ungetrübt, nach einiger Zeit erhält aber die Mischung eine gallertartige Beschaffenheit; eben so wird die mit Schwefelantimon gesättigte Auflösung beim Verdünnen mit Wasser häufig in eine braune Gallerte verwandelt. Die vollkommene Auflösung absorbirt an der Luft mit Begierde Sauerstoffgas; es scheiden sich dann daraus nach einiger Zeit auf dem Boden des Gefäßes weiße Krystalle von antimonigsaurem Alkali aus; doppelt kohlensaure Alkalien geben jetzt keinen Niederschlag mehr, aber Säuren fällen daraus Goldschwefel unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. Hierbei oxydiren sich von den in der Auflösung enthaltenen 3 At. Schwefelkalium 2 At. Kalium, und diese geben ihren Schwefel an das aufgelöste Schwefelantimon ab, dieses in die höchste Schwefelungsstufe versetzend. Bis zu dem Zeitpunkt, wo sich diese Verbindung gebildet hat, geht der Sauerstoff an das Alkalimetall; man bemerkt kein antimonigsaures Alkali; nachdem aber alles Antimonsulfür in Antimonpersulfid verwandelt ist, tritt der Sauerstoff der Luft an das aufgelöste Antimonoxydkali; das Oxyd geht in antimonige Säure über.

Daß sich bei Behandlung des Schwefelantimons mit Ätzlauge in der Wärme mehr Schwefelantimon auflöst, ist im 1. B. S. 361 gesagt worden. Da dieser Überschuß des Schwefelantimons aber in der Kälte nicht aufgelöst bleiben kann, so fällt solches beim Erkalten der Flüssigkeit heraus. Die Neigung des Schwefelantimons, sowohl mit dem Schwefelkalimetall als auch mit dem Antimonoxyd eine Verbindung einzugehen, veranlaßt aber eine partielle Zersetzung der aufgelösten Stoffe in der Art, daß ein Theil des sich ausscheidenden Schwefelantimons sich mit Schwefelkalium, ein anderer mit Antimonoxyd verbindet. Dieser Niederschlag ist demjenigen ähnlich zusammengesetzt, welcher beim Zusatz von doppelt-kohlensaurem Alkali zu der in der Kälte bereiteten Auflösung des Schwefelantimons in Ätzkali gebildet wird. Versetzt man die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit doppelt-kohlensaurem Alkali, so erhält man einen neuen Niederschlag, der kein Antimonoxyd mehr enthält, sondern nur aus Schwefelantimon in Verbindung mit Alkalisulfür besteht. Alle zeither erwähnten Niederschläge ändern sich in ihrer Zusammensetzung bei lange dauernder Behandlung sowohl mit kaltem als auch mit kochendem Wasser. Den antimonoxydhaltigen entzieht das Wasser fortwährend Antimonoxyd in Verbindung mit Alkali; zuletzt bleibt Antimonsulfür von dunkler Farbe. — Das gewöhnliche Schwefelantimon verhält sich gegen kaustische Alkalien absolut wie das auf nassem Wege dargestellte, nur daß es, seiner Beschaffenheit wegen, weniger leicht aufgelöst wird, und daß in der Kälte unter allen Umständen Crocus zurückbleibt.

Digitized by Google

Das Schwefelantimon schmilzt mit den kohlensauren Alkalien in allen Verhältnissen zusammen, es entwickelt sich dabei die Kohlensäure unter Aufschäumen, und nie entsteht bei der vorgehenden Zersetzung eine Oxydationsstufe des Schwefels; stets wird hierbei auf der einen Seite ein alkalisches Schwefelmetall und auf der andern Antimonoxyd gebildet; die Mischung enthält beide in Verbindung mit überschüssigem Schwefelantimon und Alkali. Man nennt diese Verbindungen Antimonlebern, Spießglanzlebern, Hepar Antimonii (s. 1. B. S. 359). Sie unterscheiden sich jedoch von der durch Verpuffen des Schwefelantimons mit Salpeter (s. 1. B. S. 347) erhaltenen, gleichfalls Spießglanzleber genannten Masse in ihrer Zusammensetzung. Je nach der Menge des vorhandenen kohlensauren Alkalis bedarf die Mischung einer höhern Temperatur zum Schmelzen, und der Unterschied der Temperatur allein bedingt eine Verschiedenheit der Produkte. Die Spießglanzlebern werden frei von Oxyd erhalten, wenn schwefelsaure Alkalien mit Schwefelantimon und Kohle, oder kohlensaure Alkalien mit Schwefel, Schwefelantimon und Kohle zusammengeschmolzen werden.

Alle diese Antimonlebern sind schmelzbar, an der Luft zerfließlich oder unveränderlich, je nach der Menge des alkalischen Schwefelmetalls, was mit Schwefelantimon verbunden ist; sie sind im Wasser mehr oder weniger löslich, wenn das Gewichtsverhältniß des Schwefelantimons zu Alkalisulfür kleiner ist, wie 2:1; sie sind unlöslich, wenn das erstere größer ist.

Eine Mischung aus 4 Th. Schwefelantimon und 1 Th. kohlensaurem Alkali gibt eine leichtflüssige Leber, welche in Wasser nicht löslich ist. Bei einem Verhältniß von 2 Th. kohlens. Alkali auf 1 Th. Schwefelantimon erfordert die Mischung zum Schmelzen eine starke Rothglühhitze; es scheiden sich nach dem Erkalten 12 PC. metallisches Antimon ab und die hellbraune Antimonleber ist vollkommen auflöslich im Wasser. Die Abscheidung des Metalls beruht auf der Zersetzung des in der Masse befindlichen Antimonoxyd-Alkalis, welches hierdurch in antimonigsaures Salz übergeht. Bei Verhältnissen, welche zwischen beiden angegebenen liegen, ist die Mischung weniger strengflüssig; bei gleichen Theilen Schwefelantimon und kohlensaurem Alkali scheiden sich nur 5 PC. Metall ab, bei 2¼ Th. des ersteren und 1 Theil des anderen bemerkt man keine Abscheidung. In dem Verhältniß, als die Menge des Schwefelantimons in diesen Mischungen zunimmt, wird die gebildete Antimonleber weniger auflöslich im Wasser. Der unauflösliche Rückstand enthält das überschüssige Schwefelantimon, verbunden mit einer Portion des alkalischen Schwefelmetalls und mit Oxyd, er ist von derselben Beschaffenheit, wie der auf nassem Wege dargestellte Crocus, enthält aber in den meisten Fällen mehr Schwefelantimon.

Im geschmolzenen Zustande sind die Antimonlebern schwarz oder schwarzbraun, krystallinisch; ihre Auflösungen, mit gepulvertem Schwefelantimon gekocht, lösen eine neue Quantität davon auf, welche sich beim Erkalten als flockiger Niederschlag, eine Verbindung von Schwefelantimon mit dem Alkalisulfür, abscheidet.

Digitized by Google

Aus diesen Auflösungen schlagen Säuren Schwefelantimon auf nassem Wege nieder (s. oben); gegen doppelt kohlensaure Alkalien und gegen einfach kohlensaure Alkalien verhält sie sich der Auflösung des Schwefelantimons in Ätzlauge ähnlich.

Das Verhalten des Schwefelantimons zu kohlensauren Alkalien auf nassem Wege ist im 1. B. S. 358 erörtert worden. Es erfolgt, wie dort angegeben, keine Auflösung des Schwefelantimons in den kohlensauren Alkalien in der Kälte, sie erfolgt aber in der Wärme vollkommen; bei dem auf nassem Wege dargestellten Schwefelantimon leicht, bei gewöhnlichem schwierig. Die heiße Auflösung, wenn sie bei Abschluß der atmosphärischen Luft gemacht ist, enthält dieselben Produkte, wie die kalte vollkommene Auflösung des Schwefelantimons in kalter Kalilauge, sie trübt sich beim Erkalten und setzt einen Niederschlag ab, der die nämliche Beschaffenheit besitzt, wie der Niederschlag, welcher durch Zusatz von doppelt kohlens. Alkali aus der kalten vollkommenen Auflösung des Schwefelantimonhydrats in Ätzlauge abgeschieden wird. Er ist daher nicht blos, wie es im 1. B. S. 358 heißt, aus Schwefelantimonhydrat und Schwefelalkalimetall zusammengesetzt, sondern er enthält auch Schwefelantimon-Antimonoxyd beigemengt. Die über demselben stehende Flüssigkeit enthält dann auch eine gewisse Portion Schwefelalkalimetall. Wird aber die Auflösung des Schwefelantimons in heißem kohlensaurem Alkali bei Zutritt der Luft längere Zeit gekocht, so wird durch die Einwirkung des Sauerstoffs die Zusammensetzung und Beschaffenheit des sich bildenden Niederschlags geändert. Es tritt nämlich der schon am angeführten Ort beschriebene Erfolg in der Art ein, daß von dem vorhandenen Schwefelnatrium sich ein Theil auf Kosten des Sauerstoffs der Luft oxydirt, und dieser seinen Schwefel an eine Portion des aufgelösten Schwefelantimons absetzt, welches hierdurch in Antimonpersulfid übergeht. Beim Erkalten bleibt dieses Persulfid (Goldschwefel) in Auflösung, und es erfolgt folgende Zersetzung: Die Menge des Antimonoxyds ist dieselbe geblieben, die des Schwefelantimons hat sich aber um diejenige Quantität, welche in Auflösung bleibt, vermindert. Die Menge des Schwefelnatriums hat ebenfalls abgenommen, denn ein Theil davon hat sich oxydirt. Die Menge des vorhandenen Antimonoxyds reicht jetzt nicht allein hin, um alles Schwefelalkalimetall in seiner Verbindung mit dem niederfallenden Schwefelantimon zu ersetzen, sondern es bleibt noch eine gewisse Portion Antimonoxyd-Alkali frei in der Flüssigkeit; es fällt eine Verbindung nieder von Schwefelantimon-Antimonoxyd, und dieses ist der eigentliche medizinische Kermes; meistens ist er gemengt mit kleinen Portionen Antimonoxyd-Alkali.

Der Kermes minerale sollte stets nur auf dem nassen Wege durch Kochen des Schwefelantimons mit Auflösungen von kohlensauren Alkalien dargestellt werden, wobei man die im 1. B. S. 357 angegebenen Methoden befolgen kann. Ein Kermes von ausgezeichneter Schönheit und constanter Zusammensetzung wird auf folgende Weise (Liebig's Wörterbuch S. 426) erhalten: 6 Theile feingepulvertes Schwefelantimon werden mit einer Auflösung

Digitized by Google

von 6 Theilen Ätzkali in 180 Th. Wasser oder mit 24 Theilen einer Kalilauge von 1,25 sp. Gew. und 168 Th. Wasser eine Stunde lang gekocht. Die Auflösung wird abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure niedergeschlagen. Den breiigen Niederschlag vertheilt man in 3 Gefäße, so daß jedes davon ein gleiches Volumen enthält. Durch zwei- oder dreimaliges Aufgießen von frischem Wasser wird er ausgewaschen, jede Portion auf einem besondern Filter gesammelt und abtropfen lassen. Man löst sodann 6 Th. trocknes kohlensaures Natrum in 192 Th. Wasser auf, bringt die filtrirte Auflösung in einem eisernen Gefäße zum Sieden, und trägt nun nach und nach die eine Portion des feuchten Niederschlags in diese kochende Flüssigkeit; er löst sich darin ohne Rückstand auf. Wenn das Eintragen des Niederschlags bis zur vollkommenen Auflösung eine Stunde lang, das Kochen also diese Zeit hindurch gedauert hat, gießt man die ganze Auflösung (das Filtriren ist nur bei hineingefallenen Unreinigkeiten nöthig) in ein passendes Gefäß, worin man sie langsam erkalten läßt. Die Lauge, welche über dem Niederschlag steht, wird von dem Kermes abgegossen, zum 2tenmal zum Kochen gebracht und die zweite Portion des Schwefelantimonniederschlags eingetragen. Man verfährt mit dieser und der dritten Portion auf dieselbe Weise. Gewöhnlich fällt bei der zweiten Anwendung der nämlichen Lauge der Kermes am schönsten aus. Der Kermes wird mit kaltem Wasser ausgewaschen. Man erhält hiernach im Ganzen 3 Theile reinen Kermes. Der Rückstand von dem Kochen des Schwefelantimons mit Ätzlauge ist, wie bekannt, Crocus antimonii; man kann ihn zur Darstellung von Spießglanzbutter mit Vortheil benutzen. — Übrigens versteht es sich von selbst, daß man aus jeder Antimonleber durch Zersetzung ihrer Auflösung mit Schwefelsäure ein zu diesem Verfahren geeignetes Schwefelantimon auf nassem Wege sich darstellen kann.

Der Kermes besteht aus 2 At. Schwefelantimon, 1 At. Antimonoxyd (besitzt mithin dieselbe Zusammensetzung wie das natürlich vorkommende Rothspießglanzerz) und enthält gewöhnlich noch 1 bis 1½ PC. Alkali, vereinigt mit Antimonoxyd; anhaltendes Waschen entzieht ihm das Antimonoxydkali und Antimonoxyd; es bleibt zuletzt nur Schwefelantimon. Du Menil (Arch. d. Ph. VI. S. 281) fand die Niederschläge, welche man bei Bereitung des Kermes durch kohlens. Kali auf nassem Wege nach einander erhält, in Farbe und Aggregatzustand verschieden. 1 Pfd. kohlens. Kali mit 6 Pfd. Wasser und 4 Unzen Schwefelantimon gekocht, gab einen violettröthlichen braunen Niederschlag, der sich wie Schwefelantimon verhielt. Die weitern, durch Behandlung des rückständigen Schwefelantimons mit kohlens. Kalilösung erhaltenen Präcip. wurden immer heller. Der sechste enthielt nur halb so viel Schwefel, als das Schwefelantimon. Das alkalische Filtrat wurde bei jeder Abkochung dunkler und an Schwefel reicher. Der nach der 7ten Abkochung daraus durch Säuren erhaltene Niederschlag glich dem Goldschwefel. Der Verfasser erklärt sich hieraus die verschiedenen Meinungen über die Zusammensetzung des Kermes.

Digitized by Google

Der auf trocknem Wege dargestellte Kermes, wozu im 1. B. S. 359 mehrere Vorschriften gegeben worden sind, ist dem Vorhergehenden zufolge von dem wahren, nach der ursprünglichen Vorschrift bereiteten Kermes jederzeit verschieden. Die zur Darstellung des Kermes bereiteten Antimonleberu enthalten drei Verbindungen, nämlich: 1.) Schwefelalkalimetall verbunden mit Schwefelantimon. 2.) Antimonoxyd-Schwefelantimon. 3.) Antimonoxyd-Alkali, ferner überschüssiges Schwefelantimon. Die beiden letztern Verbindungen sind durch das Schmelzen unauflöslich oder kaum auflöslich in kaltem Wasser geworden. Werden diese Antimonleber mit kaltem Wasser behandelt, so löst sich auf: (überschüssiges) Schwefelalkalimetall-Schwefelantimon; es bleibt als Rückstand (überschüssiges) Schwefelantimon-Schwefelalkalimetall, Antimonoxyd-Schwefelantimon, Antimonoxyd-Alkali. Die Auflösung in kochendem Wasser enthält eine größere Portion Schwefelantimon, als sie in der Kälte zurückbehalten kann; es wird ferner von dem heißen Wasser eine gewisse, obwohl sehr kleine Portion Antimonoxyd-Alkali aufgelöst, und beim Erkalten der Flüssigkeit erhält man mithin einen Niederschlag, welcher ein Gemenge ist von vorwaltendem unlöslichem Schwefelantimon-Schwefelalkalimetall mit geringen Portionen Kermes, dessen Entstehung durch das aufgelöste Antimonoxyd bedingt ist. — Hätte sich also die Antimonleber vollkommen im Wasser aufgelöst, enthielte mithin die Auflösung alles gebildete Antimonoxyd, so würde man beim Kochen an der Luft einen wahren Kermes erhalten haben; aber es bleibt hierbei stets ein Rückstand, welcher $\frac{1}{100}$ des entstandenen Antimonoxyds enthält, und das erhaltene Präparat muß in demselben Verhältniß von dem eigentlichen Kermes in seinem Oxydgehalt verschieden seyn, als dieser Rückstand mehr oder weniger beträgt.

Der großen Verwandtschaft des Antimonoxyds zum Schwefelantimon ist schon mehrmals Erwähnung geschehen. Feucht zusammengebracht entstehen mehrere Verbindungen, die aber in ihrer Beschaffenheit und in ihrer Zusammensetzung von dem Kermes verschieden sind.

Goldschwefel.

Die 3te Schwefelungsstufe des Antimons ist der im 1. B. S. 365 beschriebene Goldschwefel. Aber nur der aus dem sogenannten Schlippischen Salz, dem Antimonpersulfid-Natrum, dargestellte Goldschwefel ist reines Antimonpersulfid. Der nach den älteren Vorschriften bereitete Goldschwefel enthält stets mehr oder weniger freien Schwefel beigemengt. Jede lösliche Antimonleber verwandelt sich, wenn man ihre Auflösung mit überschüssigem Schwefel kocht, in eine Verbindung von Antimonpersulfid mit dem alkalischen Schwefelmetall. Es bildet sich aber auch dabei, je nach der Menge des vorhandenen Schwefelalkalimetalls, eine höhere Schwefelungsstufe des Kaliums oder Natriums, so daß dann durch Zusatz einer Säure daraus nicht reines Antimonpersulfid, sondern ein Gemenge davon mit Schwefel ausgefällt wird.

Digitized by Google

Mitscherlich (s. Berl. Jahrb. 36. S. 209) gibt folgende leicht ausführbare Vorschrift zur Bereitung des Goldschwefels, nach welcher sich auch aus arsenikhaltigem Schwefelantimon arsenikfreier Goldschwefel gewinnen läßt. Man löst in einem blanken eisernen Kessel 5½ Pfd. krystallisirtes kohlensaures Natrum in der hinreichenden Menge Regenwasser auf, trägt in die kochende Lösung allmählig in kleinen Mengen 2 Pfd. durch vorgängiges Besprengen mit Wasser in Hydrat verwandelten gebrannten Kalk, hierauf ein Gemenge von 4 Pfd. 7 Unzen fein geschlämmtem grauem Schwefelantimon mit 6½ Unzen gewaschenen Schwefelblumen; erhält eine gute halbe Stunde unter fleißigem Umrühren mit einem eisernen Spatel im Kochen, colirt, spült den Rückstand auf dem Filter (kohlens. Kalk, Antimonoxyd-Kalk und arsenigsauren Kalk) mit Wasser ab, dampft das Filtrat unter Umrühren ab, wobei sich das Schwefelantimon-Schwefelnatrium in kleinen Krystallen ausscheidet, welche man abfiltrirt und mit kaltem destill. Wasser aussüßt. Das leichtlöslichere Schwefelarsen-Schwefelnatrium bleibt in der Mutterlauge zurück. Das etwa 4—4½ Pfd. betragende Schwefelantimon-Schwefelnatrium (Schlippische Salz) löst man nun in 80—100 Theilen dest. Wassers auf und fällt durch verdünnte Schwefelsäure so lange, als noch ein orangefarbener Niederschlag entsteht, welcher nach dem Aussüßen und Trocknen 2 Pfd. beträgt.

Das Antimonpersulfid-Natrum (Schlippische Salz), dessen Bereitung im 1. B. S. 563 beschrieben worden, besteht nach der Angabe von Schlippe, welche neuerdings von Winkler (Jahrb. d. Pharmac. S. 153) bestätigt worden ist, aus 42,500 Goldschwefel, 24,427 Schwefelnatrium und 33,073 Wasser. Die ersten Krystalle dieses Salzes, wenn man es durch Schmelzen einer Mischung von 8 Glaubersalz, 2 Kohlenpulver, 4 Schwefelantimon auf die angegebene Weise dargestellt hat, bestehen meist aus Glaubersalz, und deshalb gelingt die Darstellung des Goldschwefels aus dem Schlippischen Salz öfters nicht. Erst beim weitern Abdampfen schießt das Schwefelsalz unvermischt an.

Der Goldschwefel soll nach Otto (Ann. d. Ph. 26. B. S. 88) stets Antimonoxyd enthalten, und diesem Umstand die brechenerregende Wirkung des Goldschwefels zuzuschreiben seyn. Man darf nur das Präparat mit durch Weinsteinsäure angesäuertem Wasser schütteln, um in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff einen orangefarbenen Präcipitat zu erhalten. Gleichzeitig findet sich immer etwas Schwefelsäure. Es ist wahrscheinlich, daß der Gehalt an Oxyd durch Oxydation des feuchten Goldschwefels beim Trocknen in das Präparat kommt, da bekanntlich Stieren gefunden hat, daß selbst Schwefelmilch in heißen Sommertagen oxydirt wird. Behandelt man den getrockneten Niederschlag von Goldschwefel mit Wasser und Weinsäure, und süßt man dann gut aus, was sehr leicht geschieht, so oxydirt sich derselbe nun beim Trocknen gar nicht oder doch fast gar nicht.

Antimon und Wasserstoff gehen eine Verbindung ein, einen gasförmigen Körper darstellend. Diese Verbindung, welche den Namen Antimonwasser-

Digitized by Google

stoffgas führt, wurde beinahe zu gleicher Zeit von Thompson und Pfaff entdeckt. Ersterer erhielt das Antimonwasserstoffgas, indem er gleiche Gewichtstheile Zink und Antimon zusammenschmolz und die Legirung mit verdünnter Schwefelsäure behandelte, ferner als er Brechweinstein oder ein trocknes Oxyd oder Antimonsalze mit verdünnter Schwefelsäure und Zink zusammenbrachte. Pfaff erhielt dasselbe Gas, als er Brechweinstein nach Marsh's Verfahren (s. unten Arsenik) auf Arsenik prüfen wollte. Das aus einer Legirung von Zink und Antimon mittelst verdünnter Salzsäure bereitete Antimonwasserstoffgas ist nach Vogel (J. f. pr. Ch. 13. S. 55) viel antimonärmer, als das mit Brechweinstein oder trocknem Antimonoxyd bereitete. Entwickelt man aus Zink, Brechweinstein und Salzsäure das Gas, so setzen sich im obern Theil der Entbindungsflasche auch dünne metallische Antimonblättchen ab, namentlich bei sehr langsamer Entwicklung. Setzt man zu Zink und Salzsäure etwas Antimonsäure oder antimonsaures Kali, so wurde die Antimonsäure schnell zu einem schwarzen Pulver reduzirt. Das entwickelte Gas ist ebenfalls reich an Antimon.

Das Antimonwasserstoffgas besitzt folgende Eigenschaften: Es ist farblos, explodirt, wenn man es mit seinem gleichen Volumen Chlor, Sauerstoff oder atmosphärischer Luft mengt, heftig durch den elektrischen Funken oder ein genähertes Licht, läßt sich beim Ausströmen aus einer Öffnung entzünden und brennt mit grünblaulicher Flamme unter Bildung weißer, dicker Dämpfe, welche an kalten Körpern einen metallisch-krystallinischen Überzug absetzen. Läßt man die Flamme, wie bei Marsh's Prüfungsmethode auf Arsenik, in eine Glasröhre streichen, so setzt sich zunächst der Flamme eine Metallschicht, weiterhin eine weiße Oxydschicht ab. Der Metallspiegel ist bei einer dicken Lage silberglänzend, ist aber die Quantität Metall in dem Wasserstoffgase so gering, daß der Anflug ohne metallischen Glanz erscheint, so ist er dunkelgrau. Das Gas wird schon durch Glühhitze in seine Bestandtheile zersetzt; man braucht es nur durch eine Röhre zu leiten, die an einer Seite glühend gemacht ist, wo es in Antimon, welches sich an einer kalten Stelle des Glases niederschlägt, und in Wasserstoffgas zerfällt. Was den Geruch des Gases anbelangt, so sind die Angaben darüber verschieden. Thompson, Dulk u. a. schreiben ihm einen dem Arsenikwasserstoffgase ähnlichen, nur schwächern Geruch zu, während Pfaff, Buchner an demselben keinen von demjenigen des gewöhnlichen Wasserstoffgases, das durch Zink mit Schwefelsäure bereitet wird, merklich abweichenden Geruch bemerken konnten. — Wird das Antimonwasserstoffgas über wohl ausgekochtem destillirtem Wasser aufgefangen und in Flaschen, die einen Theil des letztern enthalten, aufbewahrt, so zersetzt es sich allmählig, gerade so wie das Arsenikwasserstoffgas; es scheidet sich immer mehr Antimon aus, wodurch das Wasser schwarz gefärbt wird. Läßt man zum Antimonwasserstoffgas etwas Chlorgas treten, so scheidet sich kein metallisches Antimon aus; es bildet sich nur eine geringe Menge Antimonchlorid, welches man durch Schwefelwasserstoff entdecken kann.

Digitized by Google

Das Antimonwasserstoffgas hat übrigens sehr viele Eigenschaften mit dem Arsenikwasserstoffgas gemein, so daß es leicht damit verwechselt werden kann. Bei dem Artikel Arsenik, wo die Marsh'sche Methode zur Entdeckung des Arseniks abgehandelt werden wird, sollen die Merkmale, wodurch sich beide Gasarten unterscheiden lassen, ausführlich angegeben werden.

Auf der Kohle vor dem Löthrohr schmilzt das Antimonmetall sehr leicht, es raucht und beschlägt die Kohle weiß. Beim starken Glühen brennt es, sich mit einem weißen, perlmutterglänzenden, krystallinischen Oxyd bedeckend. — Die Oxyde schmelzen vor dem Löthrohr für sich und sublimiren als weißer Rauch. Mit Borax lösen sie sich in großer Menge zu einem klaren Glase auf, welches in der Hitze gelblich erscheint, beim Erkalten aber ungefärbt ist. In der Reduktionsflamme wird das Oxyd unklar und von reduzirtem Metall grau. Mit Phosphorsalz geben sie durchsichtige, farblose Gläser, die bei einem Eisengehalt rothgefärbt sind; die rothe Farbe verschwindet aber wieder im Oxydationsfeuer und bei Zusatz von Zinn. Mit Natrum geben sie farblose Gläser, welche beim Abkühlen weiß und trübe werden. Auf der Kohle reduzirt sich das Oxyd; die antimonige Säure verfliegt in der innern Flamme, ohne Metallkugeln zu geben (s. 1. B. S. 350).

Bei der Analyse ist das Antimonmetall schon leicht an seinem Verhalten vor dem Löthrohr zu erkennen. Von der Salpetersäure wird es zwar leicht oxydirt, das Oxyd löst sich aber nur in geringer Menge darin auf. Dasselbe gilt auch von der Schwefelsäure, welche nur in der Hitze darauf einwirkt. Das Oxyd löst sich aber auch in Salzsäure, Weinsteinsäure und Weinsteinsolution (s. 1. B. S. 270. 591). Das eigentlichste Auflösungsmittel für das Antimonmetall ist das Königswasser. Die Eigenschaft dieser Auflösung, auf Zusatz von Wasser einen krystallinischen Niederschlag (Algarothpulver s. 1. B. S. 592) zu bilden, läßt das Antimon nicht nur gut erkennen, sondern dasselbe auch von andern Metallen, deren Chloride in Wasser auflöslich sind, scheiden. Diese Fällbarkeit durch das Wasser läßt sich verhindern, wenn man der Solution Weinstein oder Weinsteinsäure zusetzt, worauf sich eine Verdünnung mit Wasser nach Belieben vornehmen läßt. Unter den Reagentien zur Entdeckung des Antimons in seinen sauren Auflösungen behauptet der Schwefelwasserstoff den ersten Rang, indem kein anderes Metall einen solchen rothen Niederschlag damit gibt. Die Abscheidung des Antimons geschieht vollständig; um aber die Zersetzung der Antimonverbindung, d. h. die Fällung von Oxyd oder einer andern Oxydationsstufe, hierbei zu verhindern, muß die Verdünnung mit einer wässerigen Auflösung von Weinsteinsäure geschehen. Man läßt die Flüssigkeit, welche mit Schwefelwasserstoffsäure gesättigt seyn muß, an einem warmen Orte so lange stehen, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Wird dieß versäumt, so bleibt etwas Schwefelantimon in der Flüssigkeit gelöst. Ist antimonige oder Antimonsäure vorhanden, so löst sie sich gleichfalls in kochender überschüssiger

Digitized by Google

Salzsäure auf; der aus dieser Auflösung durch Schwefelwasserstoff gefällte Präcipitat erscheint weniger roth als der aus Antimonoxyd erzeugte, sondern, da er eine höhere Schwefelungsstufe des Antimons darstellt, mehr oder weniger ins Orangegelbe gehend. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und sein Gewicht bestimmt. Aus dem erhaltnen Gewicht kann man, indem man stets ungewiß über die erhaltene Schwefelungsstufe ist, den Antimongehalt nicht berechnen, sondern man muß aus einer bestimmten Quantität desselben den Schwefel oder das Antimon bestimmen. Die Bestimmung des Schwefels kann so geschehen, daß man eine gewisse Quantität des vollkommen trocknen Niederschlags in einem Kolben nach und nach mit kleinen Portionen rauchender Salpetersäure behandelt, hierauf Salzsäure zufügt, so daß alles Antimon in Auflösung geht und nur Schwefel zurückbleibt, der sich aber auch bei anhaltender Behandlung meistens auflöst, die Auflösung mit Weinsteinsäure versetzt, nach dem Verdünnen mit Wasser von dem vorhandenen Schwefel abfiltrirt und dessen Gewicht bestimmt. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, erwärmt, um das Absetzen des Niederschlags zu erleichtern, und berechnet nach der Bestimmung des Gewichts des gebildeten schwefelsauren Baryts den darin enthaltenen Schwefel. Die gefundene Schwefelmenge, von dem Gewichte des analysirten Schwefelantimons abgezogen, gibt die Quantität des Antimons. Man muß jedoch bei diesem Verfahren alle Sorgfalt anwenden, alles Wasser aus dem Schwefelniederschlag zu entfernen, indem sonst dieses als Metall in Rechnung kommt; die niedrigste Schwefelungsstufe verliert erst bei 250° die letzten Antheile Wasser, während ihre Farbe grauschwarz wird; die höhern geben bei 150° das Wasser ab; über diese Temperatur erhitzt, zerlegen sie sich in Schwefel und in eine niedrigere Schwefelungsstufe. — Eine andere Methode, das Antimon quantitativ zu bestimmen, besteht darin, daß man den durch den Schwefelwasserstoff aus der Antimonlösung gefällten Niederschlag in einer Glasröhre glüht, während man fortwährend trocknes Wasserstoffgas hindurch leitet, bis sich an dem vordern Ende der Röhre keine Wassertropfen mehr bilden, dadurch wird der Schwefel als Schwefelwasserstoff fortgeführt und in der Kugel bleibt das Metall als zusammengeschmolzene Kügelchen, so daß man es nachher durch das Gewicht bestimmen kann. Bei dieser Operation reicht es hin, mit Genauigkeit die ganze Quantität des erhaltenen Niederschlags zu kennen, und ein Wassergehalt ändert das Resultat nicht. In manchen Fällen läßt sich auch das Antimon aus den Antimonoxydsalzen durch blankes Eisen oder Zinn, welche Metalle man in die Antimonauflösungen stellt, ausfällen. Das niedergefallene schwarze Pulver wird nach dem Auswaschen bei gewöhnlicher Temperatur unter der Luftpumpe getrocknet und gewogen.

Der Brechweinstein hat schon öfters Vergiftungen veranlaßt. Die Reaktionen, welche durch verschiedene Reagentien in der Auflösung des Brechweinsteins hervorgebracht werden, sind im 1. B. S. 275 beschrieben worden. Ist daher der Brechweinstein frei von andern Beimengungen vorlie-

Digitized by Google

gend, so ist seine Erkennung nicht schwierig. Zu einem Löthrohr-Versuch nimmt man entweder das feste Salz, oder man dampft einen Theil der Flüssigkeit zur Trockne ab; endlich kann man aber auch das durch Schwefelwasserstoff erzeugte Präparat anwenden. Die trockne Substanz wird mit Soda gemengt und auf der Kohle mit der innern Löthrohrflamme behandelt. Es bilden sich weiße Metallkörner, während sich die Kohle mit einem weißen Anflug bedeckt. Ist die Quantität nicht gering, so erhält man auch oft eine größere Metallkugel; wenn diese glüht und man hört auf zu blasen, so fährt sie noch lange nachher fort zu glühen, stößt dicke weiße Dämpfe aus, und bedeckt sich beim Erkalten mit einem Netzwerk von, bisweilen ziemlich großen, weißen Krystallen aus Antimonoxyd. Es ist dieß eine sehr charakteristische, dieses Metall genau nachweisende und schöne Erscheinung, die nächst der Reaktion des Schwefelwasserstoffs auf die Antimonauflösungen bei gerichtlich-medizinischen Untersuchungen entscheidend ist. Wenn aber das Antimonsalz mit organischen Stoffen vermengt vorkommt, so bieten sich manche Schwierigkeiten dar. Ist z. B. Eiweiß in der Flüssigkeit enthalten, so wird das Antimon durch Schwefelwasserstoff nicht orangeroth, sondern wie Simon (Handb. d. Toxicologie. S. 311) gezeigt hat, gelb, mit einer ähnlichen Farbe, wie die arsenige Säure, wenn sie aus einer etwas konzentrirten Auflösung durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen wird, gefällt. Auch wenn Gummi vorhanden ist, wird diese Reaktion etwas verändert. Übrigens reichen einige Tropfen Schwefelwasserstoff-Ammonium hin, um diese gelbe Farbe des Schwefelantimons in die eigenthümlich rothe umzuwandeln, und ein zweiter Glühversuch des mit Soda gemengten Niederschlags auf Kohle mit dem Löthrohr wird über die Abwesenheit des Arsens entscheiden. Ist aus breiartigen Stoffen der Brechweinstein auszuziehen, so ist es zweckmäßig, eine angemessene Menge Weinsteinsäure zuzusetzen, die das Antimonoxyd, wenn der Brechweinstein eine Zersetzung erlitten haben sollte, aus der organischen Substanz auflösen würde, wo dann das Schwefelwasserstoffgas wieder seine Anwendung findet. Die gleichzeitige Mitanwendung von Salzsäure, welche nach Turner die mitgelösten thierischen Stoffe zum Gerinnen bringen soll, findet Devergie für unzweckmäßig, da die Salzsäure die thierischen Stoffe nicht abscheidet, sondern im Gegentheil auflöst. Die Reduktion, um die zwar schon sehr charakteristische Reaktion des Schwefelwasserstoffs zu konstatiren, hält Simon (am angeführten Ort) für sehr wünschenswerth, und sie findet entweder mit den festern Stoffen statt, wenn aus dem flüssigen Theil durch Zersetzung die Antimonverbindung gefällt war, oder mit dem Schwefelantimon. Orfila schlägt für den ersten Fall vor, die festen Stoffe mit gepulverter Kohle und Ätzkali in einem Schmelztiegel zu glühen. Allein geringe Quantitäten Antimon lassen sich wohl schwerlich aus einer großen Masse Reduktionsmittel und verkohlter organischer Stoffe herausondern, und es ist daher nach Simon gerathener, die Extraktion der festern Stoffe mit Weinsäure zu bewirken und sodann Schwefelantimon zu fällen, dieses aber mit Natrum gemengt auf Kohle durch das Löthrohr zu reduziren.

Digitized by Google

Turner empfiehlt, die Reduktion des Schwefelantimons, wie oben angegeben worden, mit Wasserstoffgas zu bewirken (s. auch 1. B. S. 276), wogegen aber Simon die Einwendung macht, daß hier eine bedeutende Quantität Arsenik, welche etwa dem Antimon beigemengt seyn könnte, ebenfalls für Antimon gehalten werden dürfte. Um hierbei den Metallanflug als wirkliches Antimonmetall zu erkennen, muß man etwas davon mit einigen Tropfen Königswasser behandeln, den Überschuß desselben durch Erhitzen verjagen, und so wie dieser entfernt ist, auf das so aufgelöste Metall einige Tropfen Wasser bringen. Es wird dadurch sogleich eine weiße Trübung entstehen, indem Algarothpulver gebildet wird, das man durch Zusatz einiger Tropfen schwefelwasserstoffs. Schwefelkaliums in rothes Schwefelantimon umändern kann. Dasselbe Verfahren kann auch angewendet werden, wenn das Schwefelantimon auf Kohle mit dem Löthrohr reduzirt wurde, und zwar so, daß man die einzelnen Metallkörner sammelt, sie reinigt, und in ein Porzellanschälchen thut, oder, wenn sie zu klein sind, die Kohle, auf welcher sie sich befinden, losbricht, diese durch Drücken mit der Pistille, nicht durch heftiges Stoßen, in einem Porzellanmörser pulvert, abschlämmt und das zurückbleibende Antimonmetall, wie oben angegeben worden, mit Königswasser weiter behandelt.

Aqua (1. B. S. 374).

Wenn man Brunnenwasser, welches salpetersaures Ammoniak und kohlensaure Kalkerde aufgelöst enthält, zum Kochen erhitzt, so zerlegen sich beide Salze in kohlensaures Ammoniak und in salpetersaure Kalkerde; ersteres verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen und letzteres bleibt zurück. Ein aus dergleichen Wasser bereitetes destillirtes Wasser trübt essigsaure Bleiauflösung und gibt auch durch andere Erscheinungen die Anwesenheit des kohlensauren Ammoniaks zu erkennen. Es ist daher zu vermuthen, daß die von Guéranger gemachte Bemerkung, daß in das destillirte Wasser leicht Kohlensäure mitübergehe (daher man, wie auch S. 375 bemerkt worden ist, die erste Portion wegwerfen müsse, wenn man sicher seyn wolle, daß das destillirte Wasser kohlensäurefrei sey), durch diesen kohlens. Ammoniakgehalt hervorgerufen sey, da man kaum ein Zurückhalten der freien Kohlensäure im Kochen annehmen kann.

Das destillirte Wasser soll nach Fürsten zu Salm-Hoftmar durch einstündiges Kochen oder durch Aufbewahrung in Flaschen von gelbem Glase am besten vor der Bildung der grünen Materie gesichert werden.

Bei dem Gefrieren des Wassers hat Pontus (Berz. Jahresb. 14. S. 100) die Erfahrung gemacht, daß wenn man eine kleine Flasche, deren Öffnung aus einer 1—2 Centimeter langen Röhre besteht, sammt der Röhre mit Wasser füllt, sie mit Baumwolle, die man mit Äther tränkt, umwickelt

Digitized by Google

und ſie nun unter die Glocke einer Luftpumpe ſetzt, das Waſſer beim Auspumpen der Luft ganz ſchnell gefriert. Pontus hat dabei beobachtet, daß einige Augenblicke vor dem Gefrieren des Waſſers aus der Röhre der Flaſche ein Funke hervorſpringt, der bei vollem Tageslichte ſichtbar iſt, und dieß findet ſo oft ſtatt, als das Waſſer bei dem Verſuch gefriert. Auch Julia Fontenelle hat die Entwicklung eines elektriſchen Funken beim Gefrieren des Waſſers beobachtet.

Das Verdunſten des Waſſers (1. B. S. 376) betreffend, ſo iſt das Waſſer unter gewiſſen Umſtänden fähig, eine Zeitlang Glühhitze auszuhalten, ehe es als Dunſt entweicht. Läßt man in ein bis zum Roth- oder Weißglühen erhitztes Gefäß von Eiſen, Platin u. ſ. w. einen oder einige Tropfen Waſſer fallen, ſo bildet es auf der erhitzten Stelle eine runde Kugel, welche ruhig und unbeweglich zu ſeyn ſcheint; beobachtet man aber dieſen runden Tropfen genauer, ſo wird man gewahr, daß derſelbe ſich ſchnell um ſeine Axe bewegt, wobei er unmerklich immer kleiner wird und endlich ganz verſchwindet. Der Zeitraum, in welchem die Waſſertropfen auf dem glühenden Metall ſich gleichſam feuerbeſtändig erhalten, beträgt eine halbe bis ganze Minute. Läßt der zur Bewirkung dieſer Erſcheinung erforderliche Grad von Hitze früher nach, ſo fließt die Kugel plötzlich auseinander, und löſt ſich ziſchend in ſichtbaren Waſſerdunſt auf. Lechevallier hat einen beſondern Fall dieſer Erſcheinung bemerkt. Läßt man nämlich Waſſer tropfenweis in einen bellrothglühenden Platintiegel fallen, ſo kann man dieſen ganz damit anfüllen und lange ohne beträchtliche Verdampfung erhalten; ſowie man aber den Tiegel bis zum Braunrothglühen abkühlen läßt, fängt das Waſſer lebhaft zu kochen an und verdampft. Bedeckt man einen ſolchen glühenden, mit Waſſer gefüllten Tiegel und öffnet nach einiger Zeit, ſo hat die Spannung der Dämpfe im Innern nicht zugenommen; die Temperatur der Flüſſigkeit iſt alſo nicht geſtiegen. Die Hitze des Waſſers unter dieſen Umſtänden iſt demnach ſtets unter 101° C. — Aus Baudrimont's Verſuchen folgt jedoch, daß je ſtärker das Gefäß glüht, deſto ſchneller das Waſſer darin verdunſtet, und daß dieſes auch mit andern Flüſſigkeiten der Fall iſt, die auf gleiche Weiſe behandelt werden. Dabei geht jedoch die Verdunſtung langſamer vor ſich, als bei einer gewiſſen niedrigern Temperatur, in welcher die innere Seite des Metalls von der Flüſſigkeit benetzt wird, wobei ſie ſich gänzlich in Fläche verwandelt, während dagegen das Metall in glühendem Zuſtande die Flüſſigkeit abſtößt, die ſich, ſo viel es die Schwere zuläßt, der Kugelform nähert. Wendet man Alkohol, Äther oder Schwefelwaſſerſtoff an, ſo entzünden ſich dieſe bei einer gewiſſen Hitze. Die Verdunſtung, welche während dem Verbrennen ſtattfindet, geht langſamer vor ſich, als ohne Verbrennung.

Verbindungen des Waſſers mit andern Subſtanzen.

Es iſt bereits im 1. B. S. 379 erwähnt worden, daß das Hydratwaſſer bald eine baſiſche, bald eine ſaure Rolle ſpielt, je nach der Natur des

Digitized by Google

damit verbundenen Körpers. Für diese Ansicht spricht auch die Arbeit Graham's über die Hydrate der Phosphorsäure (s. oben Phosphorsäure). Ferner ist bekannt, daß man viele wasserhaltige doppeltsaure Salze als wahre Doppelsalze, deren eine Base das Wasser ist, betrachten kann; so hat auch das phosphorsaure Natrum eine große Neigung zur Aufnahme von mehr Natrum, und dieß scheint seinen Grund darin zu haben, daß das Wasser als Base in dem phosphorsaurem Natrum (welches demnach als Doppelsalz zu betrachten wäre) auftritt und nun durch Natrum verdrängt wird. Graham hat auch gefunden (Arch. d. Ph. S. 59), daß es Fälle gibt, wo das Wasser die Stelle eines Salzes vertritt, indem es in solchen Salzen nicht durch eine Base, sondern nur durch ein Salz vertreten werden kann. Dieses findet namentlich bei den von ihm untersuchten schwefelsauren Salzen von Braunsteinoxyd, Zinkoxyd, Eisenoxyd, Kupferoxyd ꝛc. statt, welche mit 5 oder 7 At. Wassers krystallisiren, z. B. dem schwefelsauren Zink. In diesem ist 1 At. schwefelsaures Zink mit 7 At. Wasser verbunden, wovon 1 At. zur Constitution des Wassers gehört, stärker an dasselbe gebunden ist und, wenn auch durch Hitze daraus vertrieben, durch Benetzen sich doch genau wieder mit demselben verbindet, die übrigen 6 At. aber als Krystallwasser zu betrachten sind. Wenn dieses Salz sich mit schwefelsaurem Kali zu einem Doppelsalz verbindet, so nimmt dieses letztere die Stelle des 1 At. wesentlichen Wassers ein, die übrigen 6 At. bleiben Krystallwasser. Betrachtet man hiernach das Hydrat der Schwefelsäure mit 2 At. Wasser, so findet man, daß das eine Atom als Base mit der Schwefelsäure verbunden ist, das andere aber die Stelle eines Salzes einnimmt; denkt man sich an die Stelle dieses At. Wassers ein Atom eines schwefelsauren Salzes, so hat man ein sogenanntes Bisulfat, d. h. ein Doppelsalz aus einem schwefelsauren Wasser mit einem schwefelsauren Oxyd. Das auf diese Weise weder basisch noch sauer, sondern anstatt eines Salzes auftretende Wasser bezeichnet Graham durch den Namen Salz-Wasser. Nur das in einem Salz weder als basisches, noch als Salzwasser auftretende Wasser kann als wahres Krystallwasser angesehen werden, nur dieses auch ist das locker gebundene, jenes aber das fester anhängende, wesentliche Wasser, wie sich dieß in vielen Salzen findet.

Über den Einfluß des Wassers bei manchen chemischen Reaktionen sind viele Beobachtungen gemacht worden. Bekanntlich greift Salpetersäure von 1,48 sp. G. Zinn nicht an, wenn man sie aber etwas verdünnt, tritt die Reaktion schnell ein. Kohlensaurer Baryt wird von Essigsäure von 1,063 nicht angegriffen, wohl aber von krystallisirbarer Essigsäure, und noch mehr von verdünnter Essigsäure, gar nicht von einer Lösung der Essigsäure in absolutem Alkohol (s. 1. B. S. 14). Concentrirte kochende Salpetersäure vermag kohlensaure Baryt- und Kalkerde nicht zu zersetzen. Letztere Erscheinung kann man wohl mit Braconnot durch die Unlöslichkeit des salpetersauren Kalks und Baryts in concentrirter Salpetersäure erklären. Die vorher angeführten Thatsachen lassen aber eben so wenig eine solche Erklärung zu, als die folgenden, vom Kuhlmann (Ann. de Ph. 1838 Févr. p. 209) beobach-

Digitized by Google

teten. Ätzbaryt, mit rauchender verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, erhitzt sich lebhaft und verbindet sich damit; eben so mit wasserfreier, bei 25° geschmolzener Schwefelsäure. — Bringt man dagegen frisch ausgeglühten Baryt mit dem ersten Schwefelsäurehydrat von 1,848 zusammen, so verhalten sich beide ganz indifferent; bringt man aber nach einiger Zeit das Gemeng in feuchte Luft oder berührt den Baryt an einer Stelle mit einem heißen Eisen oder einem befeuchteten Glasstäbchen, so findet die Reaktion sogleich statt. Setzt man der Schwefels. von 1,845 ein wenig Wasser zu, so tritt die Erhitzung sogleich ein; auch bei verdünnter Schwefelsäure geschieht die Verbindung alsbald, aber ohne Erhitzung. — Hat der Baryt etwas Feuchtigkeit an der Luft angezogen, so wirkt auch Schwefelsäure von 1,848 sogleich ein.

Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, daß es bei dergleichen Erscheinungen vom größten Einfluß ist, ob die angewendete Säure in einer bestimmten Verbindung mit dem Wasser, als ein bestimmtes Hydrat angewendet wird. In diesem Falle widersetzt sich die starke Verwandtschaft des Wassers zur Säure der Reaktion, welche aber durch Wärme oder auch durch einen kleinen Überschuß von Wasser (der jedoch durch Zusatz von Alkohol gebunden und unwirksam gemacht werden kann) eingeleitet wird. Bei der Einwirkung von Säuren auf Metalle ist die Mitwirkung dieses überschüssigen Wassers zu Einleitung der Reaktion am besten einleuchtend.

Das sogenannte harte Brunnenwasser (1. B. S. 383) enthält nach Falkner in einem Pfund 5—15 Gran fixe Stoffe. Man verbessert dieses Wasser durch Zumischung von etwas Potasche, wodurch die Kalkerde abgeschieden wird. Leuchs schlägt vor, um das harte Wasser zum Trinken und Waschen tauglich zu machen, es mit kieselsaurem Kali, Kieselerdehydrat, Phosphorsäure oder saurer phosphorsaurer Kalkerde zu versetzen.

Aquae destillatae (1. B. S. 386).

Mialhe (s. Repert. 9. S. 373) spricht die Meinung aus, daß es am besten sey, destillirte Wasser in hermetisch verschlossenen Gefäßen aufzubewahren, statt daß man zeithero die Gefäße nur lose mit Papier verband. Wählt man zum Verschließen Korkpfropfen, so ist es rathsam, sie zuvor mit Stanniol zu umgeben. Dadurch hindert man die Schimmelbildung am Stöpsel vermöge der Wasserdämpfe, und daß das Wasser nicht selbst einen Schimmelgeruch annehme, wie dieses häufig geschieht, und welche Unannehmlichkeit wohl glauben machte, daß es vorzuziehen sey, die Flaschen der destillirten Wasser blos mit Papier zu verbinden.

Aqua amygdalar. amararum. Geisler hat die von Geiger über die Darstellung des Bittermandelwassers erhaltenen Resultate (1. B. S. 391) im Allgemeinen bestättigt. Einen nachtheiligen Einfluß auf die Stärke des Bittermandelwassers haben folgende Umstände: Festsetzen und

Digitized by Google

Anbrennen der Masse bei der Destillation, Unterlassung des vorherigen kalten Auspressens der Mandeln und der vorläufigen Digestion mit Wasser, (es quillt dann die Bittermandelkleie, welche den Boden der Blase bedeckt, zu einer kleisterartigen Masse auf, welche die Mittheilung der Wärme an die obern Schichten verhindert; dieß geht selbst so weit, daß der untere Theil braun und angebrannt ist, während die obere Flüssigkeit noch nicht siedet); ferner Anwendung vor längerer Zeit ausgepreßter bitterer Mandeln; Zusatz von Alkohol bei der Destillation; zu langsame Destillation. Dagegen wird die Haltbarkeit des Präparats durch Vermeidung des Anbrennens, durch Zusatz von Alkohol nach der Destillation, durch gehörig langsame Destillation und durch Aufbewahrung in verschlossenen Gefäßen an kühlen und dunklen Orten befördert. Man erhält das stärkste und haltbarste Präparat durch Destillation im Chlorcalciumbade und Versetzung des Destillats mit etwas Alkohol. Dagegen gewinnt man ein Wasser von der durch die Pharm. Bor. verlangten Stärke, wenn man etwas Wasser in der Blase zum Sieden erhitzt, dann die vorher kalt ausgepreßte und mit Wasser und Alkohol digerirte Mandelmasse hineinschüttet und sogleich destillirt. Bei der Dampfdestillation scheint sich der Blausäuregehalt nur langsam aus den Mandeln zu entwickeln. — Durch Vermischung von ätherischem Bittermandelöl mit Wasser ohne Alkohol erhält man kein Bittermandelwasser. — Die Auflösung des ätherischen Bittermandelöls in Alkohol verliert durch Aufbewahrung ihren Blausäuregehalt nicht. Die Aq. amygd. amar. soll nach Geisler weit mehr Blausäure enthalten, als die Aq. lauroceras. — Im Handel kommt ein Bittermandelöl von sehr geringem Blausäuregehalt vor.

Auch Mohr (Ann. d. Phar. 23. S. 532) gibt über die Bereitung des Bittermandelwassers sowohl in der Destillirblase als auch im Beindorf'schen Apparate einige Vorsichtsregeln. Die Vortheile, welche das Hineinleiten von Dampf in die Bittermandelemulsion hat, indem es das Emulsin in Flocken zum Gerinnen bringt, ohne Übersteigen zu veranlassen, kann man in Ermanglung eines besondern Apparats auch in der Destillirblase auf folgende Art erreichen: Man legt eine Schicht Stroh von 2 Zoll Höhe auf den Boden der Destillirblase und breitet dann ein Stück grobes Leinenzeug, wie man es zu Kräutersäcken gebraucht, darüber so aus, daß es an den Wänden noch in die Höhe steht. Man gießt nun reines Brunnenwasser in die Blase, bis es über dem Tuche sichtbar wird und bringt alsdann die vorher schon lauwarm angebrachte Emulsion ohne heftige Bewegung so auf das Tuch, daß sie sich nicht merklich mit dem darunter liegenden Wasser vermischt. Das Anbrühen der Emulsion in einem andern Gefäße ist deshalb vorher nothwendig, weil bei dem nöthigen Umrühren das Gelangen der Emulsion auf den Boden der Blase sonst nicht zu verhindern wäre. Auf die Kleien von 1 Pfd. bittern Mandeln gießt man etwa 30 Pfd. Wasser von 40—50° C. Wärme und läßt das Ganze, unter mehrmaligem Umrühren, 2 bis 3 Stunden lang bedeckt stehen. Der Geruch dieser Emulsion ist sehr kräftig und betäubend. Die Destillation des so vorgerichteten Gemenges geht, wenn man das Feuer

Digitized by Google

langsam steigert, was immer erforderlich ist, sehr leicht und ohne alle Unfälle vor sich; es ist eine eigentliche Dampfdestillation; die reinen Wasserdämpfe durchdringen vom Boden aus das Stroh und Tuch, coaguliren das Emulsin, welches nun nicht mehr leicht durch das Tuch hindurchfällt, und nehmen die flüchtigen Stoffe mit über. Sobald das Kochen einmal so weit ist, daß die Dampfblasen sich öffnen, ist keine Gefahr des Übersteigens mehr vorhanden.

Die neuern Pharmacop. geben zur Bereitung der Aq. amygdal. amar. und der Aq. Lauroceras. Vorschriften, nach welchen beide Wasser einen gleichen Gehalt Blausäure besitzen sollen. Ob aber dem ohnerachtet beide Wasser in ihrer Zusammensetzung ganz identisch sind, ist noch nicht genau nachgewiesen worden. So soll nach Bucholz (Ebermaier tabellarische Übersicht der Arzneim. 2te Aufl. 1810 S. 19) ein ächtes Kirschlorbeerwasser einen weit flüchtigern Geruch besitzen, als das Wasser von bittern Mandeln, so wie der Geschmack nur etwas kernhaft und bei weitem beißender als das concentrirteste Mandelwasser ist. Auch Stickel (pharmac. chem. Unters.) bemerkt sehr richtig, daß zwischen beiden Wassern bemerkbare Unterschiede statt finden, die auf ihre medizinische Wirkung Einfluß haben müssen. Die Aq. Amygd. amar. schmeckt nach ihm bitter und riecht bedeutend stärker bei sonst gleichem Blausäuregehalt; das ätherische Öl der bittern Mandeln sey auch im blausäurefreien Zustande ein stark nach bittern Mandeln riechendes, brennend, kratzend schmeckendes, dem Terpentinöl gleichwirkendes, dabei (nach Vogel) sehr narkotisches Öl. Der Ölgehalt der bittern Mandeln ist auch quantitativ sehr verschieden; Duflos erhielt nach der Güte und dem Alter der bittern Mandeln von 400 Pfund derselben eine Ausbeute von ätherischem Öl die zwischen 3¼ bis 17¼ Unzen wechselte, ein Umstand, welcher bei den an und für sich schon weniger ätherisches Öl enthaltenden Fol. Laurocerasi schwerlich vorkommen, und folglich auch nicht so bedeutsam werden kann. Beide Wasser verhalten sich gegen Ammoniak verschieden, indem nach Giese's Erfahrung die Aq. Lauroceras. damit eine milchige Trübung gibt, während die Aq. Amygd. amar. nicht getrübt wird. So wird auch Calomel von letzterem Wasser dunkelgrau, von Aq. Lauroc. hellgrau gefärbt, welche Farbe auch diejenigen Niederschläge besitzen, die durch salpetersaures Queckſilberoxydul aus beiden Wassern gefällt werden. — Eine gleichmäßige Darstellung dieser beiden Wasser kann am besten nach Schrader's Vorschlag geschehen, wenn man nämlich die ätherischen Öle der bittern Mandeln und der Kirschlorbeerblätter in wenig Alkohol auflöst und diese Lösung mit destillirtem Wasser bis zu einem gewissen Punkt verdünnt.

Brandes (Archiv d. Ph. 13. B. S. 35) ist jedoch der Meinung, daß der Vorzug, welchen manche Ärzte dem Kirschlorbeerwasser vor dem Bittermandelwasser ertheilen, lediglich in einer Verschiedenheit, welche das Bittermandelwasser durch die Art seiner Darstellung erhält, die, wie bekannt, mit mancherlei Schwierigkeiten verbunden ist, welche auf das Produkt influiren, seinen Grund hat. Die ersten Produkte der Destillation sind immer am reichhaltigsten an Blausäure, und von diesen geht wenigstens ein Theil ver-

Digitized by Google

loren. Dieß geht auch aus den Versuchen von Robiquet und Boutron Charlard hervor, welche fanden, daß das zuerst übergehende klare Wasser die größ.- Menge Öl enthält, das spätere milchichte wenig, und daß das letzte trübe klar wird, wenn man es mit dem ersten vermischte, was zu beweisen scheint, daß die Blausäure, welche ein Bestandtheil dieser destillirten Wässer ist, die Auflöslichkeit des Öls in hohem Grade befördert; von dem Mangel daran rührt es her, wenn das Bittermandelwasser frisch bereitet milchicht ist. — Die Unannehmlichkeiten, welche die Anwendung der bittern Mandeln mit sich führt, vermeidet man bei Anwendung der Kirschlorbeerblätter. Die Destillation mit diesen geht mit der größten Leichtigkeit von statten, und somit kann das Kirschlorbeerwasser Vorzüge haben und hat sie in vielen Fällen. Wenn aber die Bittermandelkleien mit aller Sorgfalt destillirt werden, z. B. durch Wasserdampf (auf die oben beschriebene Weise), so erhält man ein Wasser von derselben Beschaffenheit, wie das mit Kirschlorbeerblättern bereitete.

Die wichtige Entdeckung von Wöhler und Liebig (s. unten bei Ol. Amygd.) daß Amygdalin durch Emulsin sofort in Blausäure und Bittermandelöl zerfällt, wenn die Menge des vorhandenen Wassers hinreicht, um das gebildete Bittermandel in 60—65 Theilen Wasser aufzulösen, gibt ein Mittel an die Hand, ein stets gleiches Bittermandelwasser zu bereiten. 17 Gran Amygdalin geben durch Zersetzung mittelst Emulsin 1 Gran wasserfreie Blausäure und nahe 8 Gran Bittermandelöl, so daß demnach 17 Gran Amygdalin 2 Unzen Aq. amygd. amar. hinsichtlich des Gehaltes an Blausäure und ätherischem Bittermandelöl ersetzen. Wenn man also 567 Gran Amygdalin in so viel einer Emulsion von süßen Mandeln aufgelöst hätte, daß das Gesammtgewicht von beiden 32 Unzen beträgt, so würde man eine Flüssigkeit von demselben Gehalt an Blausäure und Bittermandelöl, wie das Bittermandelwasser der Preuß. Pharmacopöe haben. Wegen der Veränderlichkeit der Mandelemulsion durch die Zeit möchte es sich indeß nicht empfehlen, dieses Arzneimittel in der eben angegebenen Weise vorräthig zu halten, sondern es dürfte am zweckmäßigsten seyn, es jedesmal nach der Verordnung des Arztes frisch bereiten zu lassen, was in einigen Minuten geschehen kann, wenn man Amygdalin vorräthig hält. Verlangt der Arzt nämlich 1 Unze Bittermandel- oder Kirschlorbeerwasser, so kann er sich dazu folgender Vorschrift bedienen: R. Amygd. dulc. ℥ij Aq. comm. q. s. ut f. l. a. emuls. ℥j in colatura solve Amygdalini gr. XVjj.

Das nach der Preußisch. Pharm. bereitete Bittermandelwasser soll zwar nach Vorschrift derselben nur ¼ Gran Blausäure enthalten, und die eben gegebene Vorschrift gäbe daher ein doppelt so starkes Präparat: allein Geiger erhielt durch Destillation von 2 Pfund bitterer Mandeln 2 Pfund Bittermandelwasser, die 33,4 Gran Blausäure, also etwas mehr als 1 Gran Blausäure enthielten.

Duflos (Pharm. Centr. Bl. 1837. S. 559) hat ein Verfahren beschrieben, die quantitative Prüfung der officinellen Blausäure und blausäure-

Digitized by Google

haltigen destillirten Wasser leicht anzustellen. Die Reagenzmittel selbst sind eine genau bereitete Auflösung von 6½ Th. krystallisirtem Silbersalpeter in 93½ Th. Wasser, und eine eben so genau bereitete Auflösung von 2½ Th. geglühtem Kochsalz in 97½ reinem Wasser. — 100 Gran der zu prüfenden Blausäure wiegt man in einem Zweiunzenglase ab, welches mit einem gut schließenden Glasstöpsel versehen ist, und worin sich bereits ½ Unze dest. Wasser befindet, fügt dann in kleinen Portionen und unter jedesmaligem Umschütteln so lange von der erwähnten Silberauflösung zu, bis aller Geruch nach Blausäure verschwunden, oder so lange, als noch nach jedesmaligem Umschütteln beim Zusatz eines neuen Antheils des Reagens eine weiße Trübung erfolgt, und wiegt endlich, wie viel von der Silberauflösung verbraucht worden. 100 Gran dieser letztern entsprechen einem Gran reiner wasserleerer Blausäure. — Bei der Prüfung des Bittermandelwassers wiegt man genau 1000 Gran Wasser ab, setzt dazu 1 Drachme Ätzammoniakflüssigkeit, schüttelt das Ganze einige Minuten wohl um, wiegt dann noch hinzu genau 250 Gran von der obigen Silberauflösung, schüttelt abermals und versetzt endlich mit so viel reiner Schwefelsäure, bis diese vorwaltet. Man trennt die Flüssigkeit vom Niederschlage durch Filtriren, versetzt das klare Filtrat tropfenweise unter jedesmaligem Umschütteln so lange mit der oben erwähnten Kochsalzauflösung, als noch dadurch eine Trübung hervorgebracht wird, bestimmt endlich wie viel davon zu diesem Versuche verbraucht worden, und zieht das gefundene Gewicht von dem der Silberauflösung ab. — Gesetzt also, die verbrauchte Menge von der Kochsalzauflösung betrage 77 Gran, so sind nur 173 Gran Silbersolution in Rechnung zu bringen, und es folgt hieraus, daß das untersuchte Wasser 0,173 Gr. Blausäure enthalte. — Ein Bittermandelwasser, welches unklar und milchig ist, muß als fehlerhaft zum Arzneigebrauch verworfen werden. Wird das Bittermandelwasser genau nach der Vorschrift der Pharmacopöe, und zwar mit aller zur Darstellung eines guten Praparats erforderlichen Sorgfalt bereitet, so ist es, trotz des sich ausscheidenden Öls, nur etwas milchig, erlangt aber nach 12 Stunden vollständige Klarheit. Das Milchigbleiben des Wassers ist stets die Folge einer unvollkommenen Abkühlung, eine Folge des Verlusts an dem zuerst kommenden an Blausäure reichsten Produkte der Destillation.

Über die chemische Constitution des Kirschwassers (Aqua Cerasor. 1. B. S. 393) hat Winkler (Repert. d. Pharm. 15. S. 18) Erfahrungen mitgetheilt. Nach ihm ist in den Samenkernen der reifen Waldkirschen, welche letztere zur Darstellung des Kirschenwassers nach den Vorschriften der meisten Pharmacopoeen verwendet werden, wie in den bittern Mandeln, Amygdalin und Emulsin enthalten; das wässerige Destillat der Kirsche muß daher, wenn anders beim Zerquetschen der Kirschen die Samenkerne gehörig zerstoßen worden sind, mehr oder weniger blausäurehaltigen Benzoylwasserstoff (blausäurehaltiges ätherisches Bittermandelöl) enthalten. Als Winkler 45 Pfund (à 16 Unzen) reife schwarze Waldkirschen, die sammt den Samen-

Digitized by Google

kernen möglichst fein zerstoßen waren, mit Zusatz von 80 Pfund Wasser in einem zweckmäßigen Destillirapparate der Destillation unterwarf, so erschien das Destillat anfangs wasserhell, und nachdem 30 Pfund übergegangen waren, fast geruchlos. Von diesem Destillat wurde unter einem kleinen Destillirapparate, unter den gehörigen Vorsichtsmaßregeln, 30 Unzen abdestillirt. Die ersten Antheile des Destillats erschienen jetzt milchicht und schieden Öltropfen aus; das ausgeschiedene Öl wurde beim starken Schütteln des Gesammt-Destillats theils gelöst, theils frei suspendirt. — Der Geruch des Destillats war zwar dem des Bittermandelwassers ähnlich, aber doch weit unangenehmer, nauseos, nach mehreren Wochen jedoch angenehmer, dem der zerstoßenen Waldkirschen entsprechend. Als 3 Unzen von diesem concentrirten Destillat mit Kochsalz gesättigt und die Lösung zweimal mit absolutem Äther ausgezogen wurde, hinterließ der ätherische Auszug nach dem freiwilligen Verdunsten 3 Gran blausäurehaltigen Benzoylwasserstoff, und dieser lieferte, in Alkohol gelöst, durch die erforderliche Menge Silberoxyd-Ammoniaknitrat und Salpetersäure 0,933 gr. Cyansilber, welche 0,183 gr. Cyan entsprechen. Die verwendete Menge Kirschen lieferte demnach ein Destillat, welches 30 gr. blausäurehaltigen Benzoylwasserstoff von 6,1 gr. Cyangehalt enthielt. — Abstrahirt man von dem allerdings sehr eigenthümlichen Kirschengeruch, so entspricht ein in dem erforderlichen Verhältniß bereitetes Gemisch von destillirtem Wasser und Bittermandel- oder Kirschlorbeerwasser dem Kirschwasser hinsichtlich der chemischen Constitution vollkommen. Um ein künstliches Kirschenwasser von dem erforderlichen Gehalt mittelst Bittermandelwasser darzustellen, sind auf 12 Unzen destillirtes Wasser demnach 25,152 Gr. oder auf die Unze 2,5 Gr. erforderlich. Dagegen entspricht ein Gemisch von 1 Unze destillirtem Wasser und 6 Gr. officinellem Kirschlorbeerwasser der verlangten Zusammensetzung des Kirschenwassers.

Arsenicum. Arsen. (1. B. S. 406.)

Oxydation des Arsens. Wird pulverisirtes Arsen unter eine Glocke gebracht, unter der sich eine Schale mit Wasser befindet, so oxydirt es sich nach **Bonsdorf** (Jahresber. 16. S. 93) zu einem schwarzen Pulver, aber langsamer bei der gewöhnlichen Lufttemperatur, als zwischen + 30° und + 40°. 100 Theile Arsen nehmen dabei nahe 11 Theile an Gewicht zu, was 2 At. Arsen + 1 At. Sauerstoff entspricht. Wird das Arsen aber in lufthaltiges Wasser gelegt, oder so, daß es sich gleichzeitig mit Luft und Wasser in Berührung findet, so oxydirt es sich nicht zu Arsensuboxyd, sondern zu arseniger Säure. In luftfreiem Wasser verändert es sich nicht. Übrigens widersteht die blanke Seite des Arsens z. B. die, welche sich bei der Sublimation desselben an dem Glase bildet, der Oxydation bei diesen Versuchen weit besser, als die rauhe, krystallinische, welche sich auf der innern Seite davon erzeugt.

Digitized by Google

Arsenige Säure (1. B. S. 409). Die arsenige Säure hat zwei isomerische Zustände, den **durchsichtigen oder glasartigen** und den **undurchsichtigen oder porcellanartigen**; beide haben verschiedenes specifisches Gewicht und verschiedene Löslichkeit in Wasser. Die Angaben über die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser sind sehr verschieden und nur in zwei Punkten übereinstimmend, nämlich darinnen, daß sie sich durch längeres Kochen mit Wasser viel reichlicher löst und auch nach dem Erkalten gelöst bleibt, und daß sich beide Arten derselben, wie oben gesagt worden, in Bezug auf Auflöslichkeit verschieden verhalten. **Taylor** erklärt die große Verschiedenheit, die in den Angaben über die Löslichkeit der arsenigen Säure vorkommen, dadurch, daß das Wasser theils verschiedene Temperatur hatte, theils nicht gleiche Zeit im Kochen erhalten wurde, theils endlich dadurch, daß wohl verschiedene Beobachter verschiedene Modifikationen der arsenigen Säure oder Gemenge derselben anwendeten. — Nach dessen eignen Versuchen ergaben sich folgende Resultate: Übergießt man arsenige Säure mit kochendem Wasser und läßt erkalten, so nimmt das Wasser nicht ganz $\frac{1}{80}$ auf. Kocht man das Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit arseniger Säure, so nimmt es $\frac{1}{24}$ auf, hält aber nach vollständigem Erkalten nur noch $\frac{1}{40}$ zurück. Kocht man Wasser bis zur völligen Sättigung mit arseniger Säure, läßt es dann erkalten und die klare Flüssigkeit 6 Monat stehen, so enthält es noch $\frac{1}{15}$. Die beiden Varietäten der arsenigen Säure sollen sich in dieser Beziehung gleich verhalten. (?) Kaltes Wasser löst nach Umständen $\frac{1}{10000}$ bis $\frac{1}{500}$. Alkohol löst ohngefähr $\frac{1}{10}$. Gegenwart organischer Substanzen verändert im Allgemeinen die Auflöslichkeit der arsenigen Säure. Es scheint aber nach andern Beobachtungen keinem Zweifel zu unterliegen, daß die in feuen, halbdurchsichtigen, glasartigen Stücken erscheinende arsenige Säure viel schwerer löslich ist, als die ältere, völlig undurchsichtige und zerfallene. So fand auch **Simon** eine lockere, pulverartige, arsenige Säure auffallend leicht löslich. — **Rose** bemerkte bei der Krystallisation der arsenigen Säure ein Leuchten, das sich willkührlich hervorrufen läßt. Man nehme 2—3 Drachmen glasartiger arseniger Säure, übergieße sie in einem Kolben von weißem Glase mit 1½ Unze nicht rauchender Salzsäure von gewöhnlicher Stärke, koche 10 Minuten lang und lasse möglichst langsam erkalten. An dunklen Orten bemerkt man nun ein starkes Leuchten; jede Bildung eines kleinen Krystalls ist von einem Funken begleitet. Durch Schütteln vermehrt man das Anschießen der Krystalle und auch die Funken. Das erwähnte Leuchten konnte übrigens nur an der durchsichtigen glasartigen Modifikation der arsenigen Säure beobachtet werden; sowohl die porcellanartige, als die pulverförmige Säure geben bei gleicher Behandlung höchstens ein ganz schwaches Leuchten, und dieß wahrscheinlich nur dann, wenn die porcellanartige Säure noch etwas glasartige enthält. Das Leuchten scheint demnach daher zu kommen, daß sich die glasartige arsenige Säure beim Krystallisiren aus ihrer Lösung in porcellanartige umwandelt; das Porcellanartigwerden der arsenigen Säure besteht auch in nichts anderem, als dem Übergehen aus dem unkrystallinischen in einen kry-

Digitized by Google

stalliniſchen Zuſtand. Zwar ſind die erhaltenen Kryſtalle durchſichtig, doch rührt dieß wohl nur von ihrer Größe her, und ein ſehr kleines Aggregat würde wohl undurchſichtig ſeyn und porcellanartig ausſehen.

Die im 1. B. S. 24 erwähnte, durch Deſtillation des eſſigſauren Kalis mit arſeniger Säure erhaltene Flüſſigkeit (Cadet's rauchender Liquor) iſt ſowohl von Dumas als auch ſpäter von Bunſen einer nähern Unterſuchung unterworfen, und von beiden Chemikern gleiche Reſultate erhalten worden. Als der intereſſanteſte Stoff, welcher zu den Beſtandtheilen dieſer Flüſſigkeit gehört, iſt eine Verbindung zu betrachten, die ſich, ihrer Zuſammenſetzung zufolge, als ein polymeriſcher Alkohol darſtellen würde, wenn man ſich ihren Arſengehalt durch eine gleiche Anzahl Sauerſtoffatome erſetzt denkt, und die daher den Namen Alkarſin erhielt, gebildet aus den Anfangsbuchſtaben von Alkohol und Arſen. Man erhält dieſe Subſtanz in ziemlich bedeutender Menge, wenn man gleiche Gewichtstheile arſeniger Säure und eſſigſaures Kali in einer Glasretorte ſehr langſam bis zum Rothglühen im Sandbade erhitzt und das Deſtillat in einer mit Eis kalt gehaltenen Vorlage auffängt. Die Arbeit muß im Freien vorgenommen werden, wegen der Giftigkeit der ſich entwickelnden Dämpfe. Die in der Vorlage übergegangenen Stoffe lagern ſich in 3 Schichten ab. Am Boden befindet ſich eine nicht unbeträchtliche Quantität reduzirtes Arſenmetall, darüber ein braunes, ölartiges Liquidum, größtentheils aus Alkarſin und einer andern Verbindung beſtehend, und obenauf lagert ſich eine mehr wäſſerige Flüſſigkeit, die eine Auflöſung von Alkarſin in Aceton, Eſſigſäure und Waſſer enthält, worin ſich außerdem noch etwas arſenige Säure aufgelöſt befindet. Die ſich dabei entwickelnden Gasarten beſtehen aus Kohlenſäure, ölbildendem Gas und Grubengas, enthalten indeſſen kein Arſenikwaſſerſtoffgas, obwohl ſie beim Einathmen ſehr nachtheilige Zufälle hervorbringen. Im Rückſtande bleibt kohlenhaltiges kohlenſaures Kali. Nach beendigter Deſtillation wird die ölartige Flüſſigkeit von den andern Stoffen getrennt, in einer Flaſche mit Waſſer zu wiederholtenmalen geſchüttelt, zur Entfernung der atſenigen und Eſſigſäure, hierauf über Kali deſtillirt, und zuletzt nochmals zur Abſcheidung einer andern ſchwer flüchtigen Arſenikverbindung über Kalk oder Baryt deſtillirt. Bei dieſen Operationen iſt aber die Luft ſo vollſtändig als möglich abzuhalten, weil das Alkarſin, mit Sauerſtoff in Berührung gebracht, ſogleich verbrennt; deshalb müſſen auch alle Gefäße, in welche dieſe Subſtanz gebracht wird, vorher mit kohlenſaurem Gas angefüllt ſeyn. Ein zweckmäßiger Apparat zu dieſen Deſtillationen iſt von Bunſen angegeben und in Pogg. Ann. 40 S. 228 abgebildet. Das Alkarſin bildet ein vollkommen farbloſes, waſſerhelles, ätherartiges Liquidum, welches ein ſehr bedeutendes Lichtbrechungsvermögen beſitzt. Es iſt ſpecifiſch ſchwerer als Waſſer, daher darin unterſinkend, ohne ſich damit zu miſchen, demſelben aber dennoch einen ſtarken zwiebelartigen Geruch ertheilend. Es läßt ſich daher auch das Alkarſin am leichteſten unter Waſſer aufbewahren. In einem offenen Gefäße unter Waſ-

Digitized by Google

ser zieht es langsam Sauerstoff an, verschwindet dabei fast vollständig, indem es in Verbindungen zerlegt wird, die in Wasser löslich sind. Mit Äther und Alkohol ist es in allen Verhältnissen mischbar. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Zusatz von Wasser wieder unverändert abgeschieden. Sein spec. Gew. ist 1,642 und der Siedpunkt liegt bei 150°; bei — 23° ist es noch vollkommen flüssig. Einige Grade darunter krystallisirt es in Schuppen. Der Geruch dieser Substanz ist im höchsten Grade widrig, an den des Arsenwasserstoffgases erinnernd. Schon in kleinen Mengen reizt er auf das heftigste zu Thränen und bringt einen fast unerträglichen, sehr lange anhaltenden Reiz auf die Schleimhaut der Nase hervor. Wenn man sich den Dämpfen längere Zeit aussetzt, so bewirken sie Übelkeit und Brustbeklemmung, jedoch ohne bleibende Nachtheile für die Gesundheit. Der Geruch haftet außerordentlich lange an Gegenständen und ist oft nach Monaten noch bemerkbar, wenn er durch Feuchtigkeit wieder hervorgerufen wird. In kleiner Menge auf die Haut gebracht, verursacht es starkes Jucken. Der Geschmack ist dem Geruche ähnlich, und innerlich wirkt es als heftiges Gift. Es löst Schwefel und Phosphor auf. Wird es dem freien Zutritt der Luft oder des Sauerstoffs ausgesetzt, so entwickelt es dicke weiße Nebel, erhitzt sich und bricht in ein fahle Flamme aus unter Bildung von Wasser, Kohlensäure und arseniger Säure, welche als weißer Rauch entweicht. Die Selbstentzündlichkeit des von allem Wasser befreiten Alkarsins ist bei der mittlern Temperatur der Atmosphäre so groß, daß ein zur Erde fallender Tropfen sich entzündet, noch ehe er den Boden erreicht. Eine ganz andere Veränderung erleidet die Flüssigkeit, wenn man sie künstlich so stark abkühlt, daß keine Entzündung eintreten kann, oder wenn man die Flüssigkeit durch eine kleine Öffnung sehr langsam zutreten läßt. Es bildet sich dann arsenige Säure und eine andere Arsenverbindung, welche leicht in Wasser löslich ist und in sehr schönen Krystallen anschießt. Diese neue Substanz wurde von Bunsen Alkargen genannt. Außer Alkargen entsteht noch eine andere Substanz, welche Bunsen Hydrarsin genannt hat. Werden die Dämpfe des Alkarsins in einem Glaskügelchen erhitzt, so setzen sie noch unter der Rothglühhitze Arsen, aber keine arsenige Säure ab.

Mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht, explodirt es unter Bildung einer großen, glänzenden Flamme. In Chlorgas entzündet es sich augenblicklich von selbst, mit einer gelbrothen rußenden Flamme verbrennend und unter Absatz von Kohle und Bildung von Chlorarsen, Chlorwasserstoff und einer andern, noch Arsen enthaltenden Substanz, aus welcher das Arsen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden kann. Kalium erhält sich im Alkarsin mit völlig glänzender Oberfläche; nach einiger Zeit entwickeln sich jedoch einige Gasblasen und das Ganze verdickt sich nach und nach zu einem weißen Magma. Wird dagegen das Alkarsin mit Kalium erhitzt, so findet eine Zersetzung unter Feuererscheinung und mit Explosion statt, indem sich Kohle auszuscheiden und Arsenkalium zu bilden scheint.

Digitized by Google

Die Verhältnisse, unter denen das Alkarsin sich bildet, beweisen, daß es keinen Stickstoff enthält, und die Abwesenheit von Sauerstoff gibt sich aus dem Verhalten desselben zu Kalium zu erkennen. Es ist aus 2 At. Kohlenst., 6 At. Wasserst. und 1 At. Arsenik zusammengesetzt (Dumas gibt folgende Formel: 4 At. Kohlenst., 12 At. Wasserst., 2 At. Arsenik). Diesemnach ist daher das Alkarsin, wie schon oben angedeutet wurde, eine dem Alkohol oder Mercaptan entsprechende Arsenikverbindung, in welcher Sauerstoff oder Schwefel durch Arsen vertreten wird. Die Entstehung des Alkarsins ist davon abzuleiten, daß die arsenige Säure aus dem wasserfreien essigsauren Salze die Säure auszutreiben sucht, diese sich aber in Ermanglung des für ihre Existenz nöthigen Wassergehalts mit Arsenikwasserstoff verbindet, dessen Bildung in der Einwirkung des reduzirten Arseniks auf das gebildete kohlensaure Kali seinen hinlänglichen Grund findet. — Um das Alkarsin zu bilden, würde also 1 At. wasserfreie Essigsäure 4 At. Arsenikwasserstoff aufnehmen müssen, während sich 3 At. Wasser und 2 At. Arsenik aus der Verbindung ausschieden.

Das Alkargen, dessen Entstehung aus dem Alkarsin bei dem Alkarsin angegeben worden ist, wird erhalten, wenn man letzteres, besonders im Anfange, nur sehr langsam mit Sauerstoff in Berührung setzt. Hat sich bereits eine Quantität Alkargen gebildet, so ist diese Vorsicht nicht mehr nöthig, indem die Oxydation des Alkarsin in dem Maß schwieriger erfolgt, als der Gehalt an Alkargen in der Flüssigkeit zunimmt. Anfangs scheiden sich schöne Krystalle von Alkargen aus, die man indessen wegen der großen Selbstentzündlichkeit des sie umgebenden Alkarsins nicht mechanisch trennen kann. Später verdickt sich die ganze Flüssigkeit zu einer weißen einen Stich ins Braune zeigenden körnigen Masse, welche aus Alkargen und Hydrarsin besteht, welches letztere unerträglich riecht und im Wasser leicht auflöslich ist; zugleich bildet sich auch eine kleine Menge arseniger Säure. Diese Masse wird, nachdem sie durch Auspressen zwischen Löschpapier größtentheils von Hydrarsin befreit worden, in kochendem absolutem Alkohol gelöst; beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Alkargen heraus. Die erhaltenen Krystalle werden auf einem kleinen Filter gesammelt und einigemal mit absolutem Alkohol zur Entfernung des Hydrarsins abgewaschen, das sich leichter darin auflöst als das Alkarsin. Durch mehrmaliges Auflösen und Behandeln mit Eisenoxydhydrat werden das hartnäckig anhängende Hydrarsin und die arsenige Säure dem Alkargen entzogen.

Das reine Alkargen besitzt folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in spröden, glasglänzenden, völlig durchsichtigen farblosen, vollkommen ausgebildeten, geschobenen vierseitigen Säulen, die völlig geruchlos sind und einen kaum bemerkbaren Geschmack zeigen. An trockner Luft sind sie beständig; an feuchter zerfließen sie; Wasser und sehr verdünnter Alkohol löst sie in allen Verhältnissen auf; auch in absolutem Alkohol sind sie in geringer Menge auflöslich. Wasserhaltiger Äther löst ebenfalls etwas davon auf, dagegen wasserfreier Äther keine auflösende Kraft auf sie äußert. Das Alkargen be-

Digitized by Google

sitzt eine, wiewohl nur äußerst schwache, saure Reaktion, und scheint sich mit Basen verbinden zu können; diese Verbindungen sind indessen so unbeständig, daß man sie nicht in fester Gestalt erhalten kann. Mit Alkalien und alkalischen Erden bildet es eine gummiartige Masse. Mit Eisenoxydhydrat gekocht, entsteht eine braune eisenoxydhaltige Auflösung, die beim Abdampfen wieder ersetzt wird. Kupferoxydhydrat wird von der Lösung des Alkargens in großer Menge aufgenommen. Es bildet sich eine blaue Lösung, die, im luftleeren Raume abgedampft, eine blaue extractartige Masse hinterläßt. Schon beim Kochen dieser Lösung findet eine Zersetzung statt, indem sich höchst fein zertheiltes Kupferoxyd ausscheidet, das durch Filtriren nicht getrennt werden kann. Mit den Säuren vereinigt sich das Alkargen nicht. Eine Auflösung des letztern scheint keine Zersetzung zu erleiden. Es läßt sich unverändert bis auf 200° erhitzen, dabei zu einem ölartigen Liquidum schmelzend, das dann erst bei 90° wieder zu einer krystallinisch-strahligen Masse gesteht. Jedoch schon während des Schmelzens findet eine theilweise Zersetzung statt. Bei 230° ist dieselbe vollständig. Die Masse bräunt sich, und sich immer dunkler färbend, stößt sie nach Alkarsin riechende Dämpfe aus, dabei metallisches Arsen und arsenige Säure absetzend. Unter dem Einflusse stark desoxydirend wirkender Substanzen erleidet das Alkargen eine sehr merkwürdige Zersetzung. Bringt man z. B. Zinnchlorür mit einer Auflösung von Alkargen zusammen, so entsteht beim schwachen Erwärmen eine milchige Trübung, die sich bald zu ölartigen Tropfen ansammelt. Diese Tropfen stoßen an der Luft dicke weiße Dämpfe aus, erhitzen sich dabei und verbreiten den eigenthümlichen Geruch des Alkarsins. Ganz gleich wirkt auch die phosphorige Säure, besonders beim Erwärmen. Schwefelsaures Eisenoxydul, schweflige Säure, Kleesäure äußern jedoch keine reduzirende Wirkung auf das Alkargen. Schwefelwasserstoff bringt weder für sich, noch bei Gegenwart von freier Salzsäure die geringste Spur einer Fällung von Schwefelarsen in den Auflösungen des Alkargens hervor. Dagegen setzen sich beim Erwärmen ölartige Tropfen ab, die einen von Alkarsin durchaus verschiedenen, mehr lauchartigen Geruch besitzen.

Das Alkarsin und das Alkargen sind die ersten organischen Verbindungen, in welchen das Arsenik als solches in einer organischen Mischung auftritt, und die Stelle von Sauerstoff in den sauerstoffhaltigen, oder vielleicht auch von Stickstoff in stickstoffhaltigen organischen Verbindungen vertritt. Sie reihen sich daher den organischen Schwefel-, Selen-, Chlor- ꝛc. Verbindungen an. Ebenso wenig als diese Substanzen in ihren organischen Verbindungen durch die bekannten Reagentien angezeigt werden, kann man das Arsen in dem Alkargen und Alkarsin erkennen.

Die Entstehung des Alkargens aus dem Alkarsin erklärt sich einfach durch Aufnahme von 4 At. Sauerstoff und 1 At. Wasser. Das Alkargen besteht demnach aus 4 At. Kohlenstoff, 14 At. Wasserstoff, 5 At. Sauerstoff und 2 At. Arsen. (Das Alkarsin nach Dumas, als aus 4 At. Kohlenst., 12 At. Wasserst. und 2 At. Arsen bestehend, angenommen). Bunsen spricht

Digitized by Google

die Vermuthung aus, daß das Alkargen das Hydrat sey von (4 Kohlenst., 12 Wasserst., 2 Arsen) + 4 Sauerstoff, und daß das Hydratwasser durch Wasserstoffsäuren ersetzt werden könne.

In toxikologischer Beziehung zeigt das Alkargen merkwürdige Eigenschaften, über welche sich Bunsen folgendermassen äußert: Obgleich das Alkargen mehr als 78 Procent Arsenik und Sauerstoff in demselben relativen Verhältniß enthält, wie sie in der Arsenikſäure enthalten sind, so zeigt es dessen ohnerachtet gar keine, oder doch höchst unbedeutende giftige Eigenschaften. Frösche, welchen kleine Gaben dieser Substanz, selbst bis zu einem Gran, beigebracht waren, blieben mehrere Tage gesund und starben erst längere Zeit darauf, während diese Thiere schon auf $\frac{1}{10}$ Gran beigebrachter aufgelöster arseniger Säure nach einer Stunde starben.

Verhalten der arsenigen und Arsenik-Säure zu Fetten und fetten Ölen.

Nach Versuchen von Grundner (B. Repert. n. A. 11. B. S. 289) wird die arsenige Säure von fetten Körpern aufgenommen, diese mögen rein oder ranzig, wasserfrei oder ein wenig wasserhaltig sich befinden und bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur mit derselben digerirt werden. Diese Aufnahme von arseniger Säure ist nur eine Lösung, weil durch Wasser schon die arsenige Säure wieder entzogen werden kann, und daher, wenn arsenige Säure mit Fett und einer größeren Menge Wasser gekocht wird, das Fett keine arsenige Säure aufzunehmen im Stande ist.

Im Verhalten der Fettkörper gegen arsenige Säure herrscht außer der verschiedenen Lösungskraft kein Unterschied. Bei fast bis zum Siedpunkt des Fettes erhöhter Temperatur lösen 100 Theile Olivenöl 0,0448, Ricinusöl aber 9.2370 arsenige Säure auf.

Arsenikſäure verhält sich zu den Fettkörpern wie die arsenige Säure, nur wird solche durchgehends in einem größeren Verhältniß aufgelöst.

Auch Heimpel (B. Rep. 12. S. 1) hat Versuche über die Löslichkeit der arsenigen und Arsenikſäure in den fetten Körpern angestellt und ähnliche Resultate wie die vorbeschriebenen erhalten. Das Ricinusöl zeigte auch ihm die größte Auflöslichkeit auf diese Arsensäuren; ein ähnliches Verhalten fand auch mit gekochten Ölen und Fetten statt, wahrscheinlich vermöge des beim Kochen eingetretenen Zersetzungs-Processes dieser Substanzen. Die Arsenikſäure erlitt jedoch bei diesen Versuchen eine theilweise Zersetzung durch Abgabe von Sauerstoff an die Fette.

Zur Ermittlung des Arseniks in gerichtlich-medizinischen Fällen dienen die im 1. B. S. 415—420 angegebenen Reagentien, von denen jedoch nur der Schwefelwasserstoff, das schwefelsaure Kupfer, das Kalkwasser und die Silbersalpeterlösung genau charakterisirende Reaktionen hervorbringen.

Die Vorsichtsmaßregeln, die bei Anwendung des Schwefelwasserstoffs beobachtet werden müssen, sind am angeführten Orte angegeben wor-

Digitized by Google

den. Bei Fällung sehr verdünnter Lösungen von arseniger Säure durch Schwefelwasserstoff erhält man meist nur eine gelbe, durchs Filter gehende Flüssigkeit; man kann aber die Absetzung des Niederschlags augenblicklich bewirken, wenn der Flüssigkeit Kochsalz zugesetzt wird.

Das schwefelsaure Kupferoxyd bringt in der Auflösung der arsenigen Säure nur bei Zusatz von einem Alkali einen Niederschlag hervor (s. am angeführten Ort). Man muß indessen mit dem Zusatz der Alkalien vorsichtig seyn und einen Überschuß derselben vermeiden, denn das arsenigsaure Kupferoxyd ist im kaustischen Kali und Ammoniak mit blauer Farbe löslich.

Kalkwasser gibt in einer mit Theeabsud vermengten Lösung der arsenigen Säure eine dunkelgelbe, bald rothbraun werdende Färbung und dergleichen Niederschlag. Mit der Kalkerde verbindet sich übrigens die arsenige Säure zu basischem und neutralem arsenigsaurem Kalk. Der gewöhnliche arsenigsaure Kalk befindet sich im basischen Zustande. Läßt man Dämpfe arseniger Säure durch glühenden Ätzkalk streichen, so erhält man metallisches Arsen, ohne daß Sauerstoff entweicht. Es bildet sich nämlich dabei arsenigsaure Kalkerde, welche durchs Glühen zum Theil in arsenigsauren Kalk, Kalk und Metall zerfällt, worin der Grund der erwähnten Reduktion liegt.

Unter den Methoden, welche zur Darstellung des Arsens aus seinen Verbindungen befolgt werden, zeichnet sich die von Marsh (Edinburgh new Philosophical Journ. Oct. 1836 S. 229) angegebene sehr vortheilhaft aus.

Marsh ging von der Ansicht aus, daß die Darstellung des Arsens als Metall erreicht werden müsse, wenn man auf den Arsenik Wasserstoffgas, im Augenblick der Entbindung desselben, wirken läßt, indem dieses die Arsenikverbindung desoxydiren und mit dem reduzirten Arsenik zu Arsenikwasserstoffgas sich verbinden würde. So in Gaszustand versetzt, müßte der Arsenik von der Substanz, worin er enthalten ist, leicht sich trennen. Durch Versuche wurde diese Vermuthung vollkommen bestättigt.

Zündet man das Arsenikwasserstoffgas an, während es aus einer Röhre mit feiner Öffnung in die Luft ausströmt, so verbrennt zuerst der brennbarste Bestandtheil desselben, das Wasserstoffgas; es entsteht Wasserdampf, während sich der Arsenik entweder in metallischem Zustande oder als arsenige Säure absetzt, je nachdem das Gas theilweise oder ganz mit der Luft in Berührung kommt. Hält man z. B. ein kaltes Stück Fensterglas oder eine Porcellanplatte gegen die Flamme, so wird sich sogleich eine dünne Haut von metallischem Arsenik auf dessen Oberfläche absetzen; läßt man aber die Flamme in eine an beiden Enden offene Glasröhre streichen, so wird sich letztere in Zeit von einer halben Minute innen mit einem weißen pulvrigen Sublimat von arseniger Säure überziehen. Richtet man die Flamme hingegen schief in die Röhre, so daß sie das Glas streift, so setzt sie den Arsenik zum Theil in metallischem Zustande ab. Hält man in letzterem Fall die Röhre, während sie noch warm ist, an die Nase, so bemerkt man den eigenthümlichen knoblauchartigen Geruch des Arsens. Das Arsenwasserstoffgas hat ebenfalls ganz den-

Digitized by Google

selben Geruch; man muß aber nur mit großer Vorsicht riechen, da es so höchst giftig beim Einathmen wirkt.

Der zu diesen Versuchen von Marsh angewandte Apparat besteht aus einer an beiden Enden offenen Glasröhre, welche etwa ¾ Zoll inneren Durchmesser hat und in Form eines Hebers gebogen ist; der kürzere Schenkel ist ungefähr 5 und der längere beiläufig 8 Zoll lang. Ein Sperrhahn, welcher sich in eine Röhre mit feiner Öffnung endigt, ist durch einen Kork gesteckt und mit demselben in der Öffnung des kürzeren Schenkels der Röhre luftdicht befestigt. Um den Apparat in senkrechter Stellung zu befestigen, dient ein Holzblock, welcher den untern Theil der Stütze aufnimmt, und in demselben Block befindet sich auch eine Vertiefung für den Bug der Röhre. Zwei Kautschuckstreifen halten die Röhre fest an der Stelle. (Abbildungen dieses Apparats befinden sich in B. Repert. 9. Brand. Archiv 13 S. 89). Ist die auf Arsenik zu prüfende Substanz fest, wie z. B. Brod, Pasteten u. s. w., so kocht man diese mit 2—3 Unzen Wasser aus, und filtrirt, um die festeren Theile abzusondern. Dicke Brühen, den Inhalt des Magens u. s. w. rührt man ebenfalls mit Wasser an und filtrirt; dünne Suppen, Wein, Bier, Branntwein ꝛc. kann man ohne vorläufige Behandlung anwenden.

Wenn der Apparat gebraucht werden soll, senkt man ein etwa einen Zoll langes Stück von einem Glasstabe in den kürzeren Schenkel und bringt hierauf ein Stück reines Zinkblech hinein, welches etwa 1½ Zoll lang, einen halben Zoll breit und doppelt gebogen ist, so daß es in der Röhre so lange herabsinkt, bis es durch das zuerst eingelegte Glasstück aufgehalten wird. Hierauf befestigt man den Sperrhahn, welcher mit einer Röhre mit feiner Öffnung versehen ist, an seiner Stelle, den Griff so drehend, daß der Hahn offen bleibt. Nachdem die zu untersuchende Flüssigkeit vorläufig mit 1½ bis 3 Drachmen verdünnter Schwefelsäure (1 Säure und 7 Wasser) vermischt worden ist, gießt man davon in den langen Schenkel so lange, bis sie in dem kurzen beiläufig einen Viertelzoll unter dem Kork steht. Es erheben sich dann bald Gasblasen von dem Zink, welche aus reinem Wasserstoffgas bestehen, wenn kein Arsenik vorhanden ist; enthält die Flüssigkeit aber Arsenik in irgend einer Form aufgelöst, so wird das Gas aus Arsenwasserstoffgas bestehen. Die ersten Portionen Gas läßt man entweichen, um die im Apparate noch befindliche atmosphärische Luft mit sich zu führen, und schließt dann den Hahn, worauf das Gas in dem kürzern Schenkel sich sammelt und die Flüssigkeit in den längern Schenkel hinauftreibt, bis sie im kürzern unter dem Zinkstück steht, worauf alle weitere Gaserzeugung aufhört. Das Gas befindet sich nun unter dem Druck einer 7 bis 8 Zoll hohen Flüssigkeitssäule, daher beim Öffnen des Hahns mit einiger Heftigkeit ausströmend; wird es nun schnell angezündet (am besten durch einen Assistenten) und man hält dann ein Stück Fensterglas horizontal über die Flamme, so daß die Verbrennung etwas verzögert wird, so setzt sich der Arsenik im metallischen Zustande auf dem Glas ab, indem in diesem Falle der Sauerstoff der Luft nur den Wasserstoff verbrennt. Wenn kein Arsen vorhanden ist, sieht die Flamme

Digitized by Google

ganz anders aus; das Glas wird zwar im ersten Augenblick durch das neu gebildete Wasser, welches sich darauf absetzt, getrübt, in wenigen Sekunden steigt aber die Hitze so, daß es vollkommen klar wird und oft sogar in Stücke zerbricht. — Will man den Arsenik als arsenige Säure haben, so hält man eine Glasröhre, von ¼—½ Zoll Durchmesser und 8—10 Zoll lang, senkrecht über den brennenden Gasstrom, wo der Arsenik vollkommen verbrennt und die Innenwand der Röhre mit arseniger Säure beschlägt, deren Menge mit dem Arsengehalt der Flüssigkeit in Verhältniß steht. Hält man die Glasröhre unter einem Winkel von beiläufig 45 Grad über die Flamme, so hat man in demselben Versuch drei Proben für den Arsenik: in dem vordern von der Flamme getroffenen Theile der Röhre setzt sich metallischer Arsenik ab, in kurzer Entfernung davon der weiße Beschlag der arsenigen Säure und an den Enden der Röhre nimmt man den Knoblauchgeruch wahr. — So wie das während der Oxydation erzeugte Gas sich vermehrt, fällt die saure Mischung in den Schenkel der Röhre zurück und kommt also wieder mit dem Zink in Berührung, wo die neue Gasentwicklung wieder anhebt; wird dieses Gas geprüft, so zeigt es sich ebenfalls arsenikhaltig, und dieser Proceß kann so oft, als nöthig ist, wiederholt werden, bis endlich das Gas nur noch aus reinem Wasserstoff besteht.

Sind die zu prüfenden Flüssigkeiten von einer schleimigen Beschaffenheit, so bildet sich oft viel Schaum in der Röhre, wodurch das Ausströmen des Gases wohl verhindert werden kann. Damit dieses entweder gar nicht oder doch nur in geringem Grade statt finden kann, bestreiche man vor Einbringen der Flüssigkeit den kurzen Schenkel innen mit Öl oder Talg, oder bringe vor Einsetzen des Hahns einige Tropfen Alkohol oder Baumöl auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Die Röhre mag übrigens anfangs noch so viel Schaum enthalten, so wird nach einer bis zwei Stunden ihr Inneres klar geworden seyn, indem die Blasen bersten, ohne daß die Resultate dadurch beeinträchtigt werden.

Nach jeder Operation muß der Apparat sorgfältig gereinigt werden, um sicher zu seyn, daß kein Arsenik in irgend einem Theile desselben zurückgeblieben ist. Den mit Wasser ausgewaschenen Apparat versieht man mit Zink, Wasser und 2 Drachmen verdünnter Schwefelsäure, und darauf mit dem Sperrhahn. Es wird Wasserstoffgas frei, welches die Röhre füllt. Öffnet man den Hahn, zündet das Gas an und hält ein Fensterglas über die Flamme, so wird sich Arsenik darauf absetzen, wenn solcher noch in dem Apparat zurückgeblieben war. Dann muß die Operation so oft wiederholt werden, bis das Glas nach dem Versuche vollkommen rein bleibt.

Daß man sich vor Anstellung der Versuche von der Reinheit des Zinks, so wie der Schwefelsäure überzeugt haben muß, versteht sich von selbst, da der im Handel vorkommende Zink, desgleichen auch die Schwefelsäure nicht selten arsenikhaltig sind. Um sich von der Reinheit des Zinks zu versichern, braucht man nur ein Stückchen desselben mit etwas verdünnter Schwefelsäure in den Apparat zu bringen, und das entwickelte Gas über den Hahn

Digitized by Google

anzuzünden; setzt sich dabei auf der Glasplatte keine metallische Haut und in der offenen Röhre keine arsenige Säure ab, so ist der Zink hinreichend rein und brauchbar für diesen Zweck. Die Schwefelsäure zeigt sich als rein von Arsenik, wenn das mit der verdünnten Säure und reinem Zink entwickelte Wasserstoffgas auf gleiche Weise geprüft wird.

Buchner jun. (Rep. 9. S. 234) hat zur Ausführung des Marsh'schen Verfahrens einen sehr einfachen Apparat angegeben, mit welchem ebenfalls ein ganz sicheres Resultat gewonnen werden kann. Man bringe die zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Zinkstückchen in ein Setzkölbchen oder in eine kleine Arzneiphiole, säure sie mit so viel Schwefelsäure oder Salzsäure an, daß nur langsame Gasentwicklung statt finde, füge mittelst eines durchbohrten Korkes eine Gasentwicklungsröhre an und fange das sich entwickelnde Gas unter Wasser in einer kleinen Glocke (ein Opodeldoc-Gläschen leistet denselben Dienst) auf. Ist diese mit Gas gefüllt, so ziehe man sie in senkrechter Stellung aus dem Wasser und bringe in demselben Momente eine Flamme unter die Mündung, um das Gas anzuzünden, während dem man die Mündung aufwärts kehrt und gegen die Nase hält. Waren in der Flüssigkeit nur Spuren von Arsenik, so erkennt man diese durch den knoblauchartigen Geruch des verbrennenden Gases; bei größern Mengen desselben setzen sich außerdem noch nach dem Verbrennen glänzend schwarze Flocken von reduzirtem Arsenik an der innern Wandung der Glocke an, und der Geruch ist viel stärker und bei noch größeren Quantitäten überzieht sich die ganze Glocke theils mit einem metallglänzenden Überzug, theils, und besonders an der Mündung, mit einem weißen Anflug von arseniger Säure. Daß man zu dem sich entwickelnden Gase selbst nicht riechen darf, versteht sich bei der höchsten Giftigkeit des Arsenikwasserstoffs von selbst; ohne Nachtheil kann aber dieses bei dem verbrannten Gase geschehen.

Liebig (Annal. d. Ph. XXIII. S. 217) bemerkt über die Marsh'sche Prüfungsmethode, nachdem er sich gleichfalls von ihrer großen Empfindlichkeit überzeugt hat, daß man sich besonders vorsehen muß, daß in der zu prüfenden Flüssigkeit keine fremden Metalle sich befinden. Löst man z. B. Eisen in Salzsäure auf und läßt die Flamme des sich entwickelnden Wasserstoffgases gegen eine Porcellanscherbe strömen, so wird diese stets mit einem starken schwarzen Anfluge bedeckt, der nur metallisches Eisen ist, wie man sich durch dessen weitere Prüfung leicht überzeugen kann.

Liebig gibt noch folgendes vereinfachte Verfahren bei Anwendung der Marsh. Methode an: Jede durch einen Korkstöpsel verschlossene Glasflasche, jedes Medizinglas genügt zur Aufnahme der auf Arsenikgehalt zu prüfenden Substanzen, welchen man die nöthige Menge Wasser, etwas Zink und Schwefels. hinzusetzt. Das sich entwickelnde Gas läßt man durch eine im rechten Winkel gebogene und in eine Spitze ausgezogene Röhre von schwer schmelzbarem Glase, welche in den durchbohrten Korkstöpsel luftdicht eingeführt worden, entweichen, und prüft dasselbe erst auf seinen Geruch und auf die Flamme, mit welcher es verbrennt, wobei es wohl kaum zu erinnern nöthig ist, daß

Digitized by Google

das Anzünden des entweichenden Gases erst nach einiger Zeit geschehen darf, bis man nämlich sicher ist, daß alle atmosphärische Luft aus dem Apparat verdrängt und keine Explosion mehr zu besorgen ist. Erhitzt man hierauf die Glasröhre, etwa 2 Zoll von der Ausmündung, durch eine untergesetzte kleine Alkohollampe bis zum starken Glühen, so sieht man, wenn auch nur ein äußerst geringer Arsenikgehalt in der zu prüfenden Masse vorhanden war, sehr bald an dem ausgezogenen Theile der Glasröhre den schwarzen Anflug von metallischem Arsen sich ansetzen, welches sich sehr leicht durch die Lampe zu spiegelndem Metall zusammentreiben läßt.

Da das Arsenwasserstoffgas die Eigenschaft besitzt, in der Hitze das Arsenik abzusetzen, so braucht man dasselbe, wie Berzelius vorschlägt, nur durch eine Röhre zu leiten, die an einer Seite glühend gemacht ist; das Arsenikwasserstoffgas zerfällt dann in Arsenik, welches sich etwas weiterhin auf einer kalten Stelle des Glases niederschlägt, und in Wasserstoffgas, das rein davon geht. Wenn man zur größern Sicherheit eine kleine gewogene Menge von mit Wasserstoff reduzirtem Kupfer in die Röhre auf die glühende Stelle legt, so erhält man weißes Arsenikkupfer, und kann so das Arsenik, welches dem Wasserstoffgase folgte, mit der äußersten Genauigkeit wägen.

Die Marsh'sche Methode hat demnach das Vorzügliche, daß sie bei großer Einfachheit in ganz kurzer Zeit eine Sicherheit bei sehr kleinen Mengen Arsenik gewährt, wie keine der bisher bekannten Methoden. Der charakterische Geruch des Arsenwasserstoffgases, das Brennen desselben mit hellblauer Flamme sind Erkennungsmittel für die Gegenwart des Arseniks, deren Empfindlichkeit fast keine Grenze zu haben scheint. — Indessen unterliegt es keinem Zweifel, daß durch die Entdeckung des Antimonwasserstoffgases (s. oben Antimon) die so elegante Marsh'sche Methode, Arsenik als Arsenwasserstoff zu entdecken, etwas von ihrer Vortrefflichkeit verlieren muß, so lange wir kein Mittel besitzen, beide Gasarten auf eine recht leichte, sichere und entscheidende Weise zu unterscheiden, indem Antimonialvergiftungen besonders durch Brechweinstein wohl ebenfalls vorkommen dürften.

Das Antimonwasserstoffgas hat nämlich, wie schon am angeführten Orte erwähnt wurde, mit dem Arsenwasserstoffgas die größte Ähnlichkeit und entwickelt sich stets, wenn metallisches Antimon oder irgend eine Verbindung desselben (z. B. Brechweinstein ꝛc.) mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Berührung kommt.

Das Antimonwasserstoffgas läßt sich beim Ausströmen aus einer Öffnung entzünden und brennt, dem Arsenwasserstoff ähnlich, mit grünlichblauer Flamme unter Bildung weißer, dicker Dämpfe, die sich an kalte Körper als ein halbkrystallinisches Oxyd absetzen. Hält man ein Stück kaltes Glas oder Porcellan in die Flamme hinein, so schlägt sich eine metallische Kruste darauf nieder. Läßt man die Flamme wie bei Marsh's Prüfungsmethode auf Arsenik (s. oben) in eine Glasröhre streichen, so setzt sich zunächst der Flamme eine Metallschicht, weiterhin eine weiße Oxydschicht ab. Es ist also Arsen und Antimon in diesem Fall schwierig zu unterscheiden. Allerdings erscheint

Digitized by Google

der Antimonanflug bei gleicher Dicke silberglänzender und metallischer, als Arsen, aber ein dicker Arsenanflug wird vom Antimon und ein dünner Antimonanflug von Arsen nicht zu unterscheiden seyn. — Was den Geruch des Antimonwasserstoffgases anbetrifft, so ist derselbe zwar eigenthümlich, nähert sich aber doch dem des Arsenwasserstoffgases sehr (was jedoch von Buchner jun. Repert. 13 S. 248 und Pfaff Br. Arch. 14 S. 171 verneint wird) und ist nur der Stärke nach etwas von letzterm verschieden (s. Thompson Pharm. C. B. 1837 S. 366. Dulk Arch. der Pharm. 14. B. S. 165). Dulk (am angef. Ort) ist daher mit Thompson einverstanden, daß beide Gasarten durch den Geruch nicht mit Bestimmtheit unterschieden werden können, es sey denn, daß man die fragliche Gasart mit dem absichtlich bereiteten Arsenwasserstoffgas vergleiche. Überhaupt kann der knoblauchartige Geruch nie als ein beweiskräftiges, immer nur als ein accessorisches Merkmal des Arsens anerkannt werden (Sobernheim und Simon Handb. der Toxicologie 1838, S. 221). Etwas deutlicher ist die Farbe unterschieden, mit welcher die beiden Gasarten verbrennen, indem die Farbe des brennenden Arsenwasserstoffgases entschieden hellblau ist, die vom Antimonwasserstoffgase aber deutlich ins Graue spielt. Erhitzt man das aus der oben beschriebenen in einer spitzausgezogenen Glasröhre nach Liebig's Methode ausströmende Antimonwasserstoffgas, wie das Arsenwasserstoffgas, 2 Zoll vor der Mündung durch eine untergesetzte kleine Alkohollampe, so setzt sich auch hier ein Häutchen von metallischem Antimon an, welches allerdings dem Arsenanfluge ähnlich ist und möglicherweise einen Irrthum herbeiführen kann. Eine andere merkwürdige Eigenschaft desselben, worin es ganz mit dem Arsenwasserstoffgas (und auch dem ölerzeugenden Gase) übereinkommt, ist, daß es durch Glühhitze in seine Bestandtheile zerlegt wird, und sich dann das Antimon an kalte Stellen als metallischer Anflug mit einem eigenthümlichen Glanze absetzt.

Folgende Unterschiede im Verhalten beider Gasarten sind die deutlichsten:

1.) Läßt man zu Antimonwasserstoffgas etwas Chlorgas treten, so scheidet sich kein metallisches Antimon aus, es bildet sich nur eine geringe Menge Antimonchlorid, welches man durch Schwefelwasserstoffgas entdecken kann. Arsenikwasserstoffgas aber, zu welchem man eine geringe Menge Chlor treten läßt, setzt an den Wandungen der Glocke viel metallisches Arsen ab, selbst wenn das Gas mit dem 40 bis 50fachen Volumen reinen Wasserstoffs gemischt ist. Es ist aber durchaus nöthig, daß man das Chlor nur in sehr geringer Menge zutreten lasse; denn ohne diese Vorsicht würden die Arsenikschichten nicht erscheinen oder unmittelbar nach ihrer Entstehung wieder verschwinden.

2.) Erhitzt man den Anflug in der Röhre, so unterscheiden sich beide oft genannte Metalle sehr wesentlich durch die Leichtigkeit, mit welcher das Arsen mittelst der Alkohollampe von einer Stelle zur andern getrieben werden kann, wobei an der Mündung der Röhre der charakteristische Geruch des Arsens sehr deutlich erkannt wird, wogegen das Antimon erst stärkerer und

Digitized by Google

und längere Zeit hindurch einwirkender Hitze weicht, und sich wieder dicht über der erhitzten Stelle ansetzt; an der Mündung der Röhre entwickelt sich zwar auch ein eigenthümlicher, dem des metallischen Arsens etwas ähnlicher Geruch, aber bedeutend schwächer.

3.) Befeuchtet man die durchs Glühen beider Gasarten erhaltenen Metallspiegel mit einem Tropfen Königswasser aus 2 Theilen concentrirter Salzsäure und einem Theil Salpetersäure, so verschwinden beide Metallschichten ohne Beihülfe von Wärme. Fügt man alsdann beiden Lösungen Schwefelwasserstoffgas hinzu, so entsteht beim Arsenik ein pulveriger goldgelber Niederschlag, beim Antimon aber ein orangerother; ersterer verschwindet durch einige Tropfen Ammoniak, was beim letztern nicht der Fall ist.

Letzteres Unterscheidungsmittel ist unstreitig das einfachste und entscheidendste. — Übrigens geht die Empfindlichkeit der Marsh'schen Methode für das Antimon so weit, wie für den Arsenik. Sie kann daher zur Prüfung des Antimons und der Antimonpräparate auf einen Arsenikgehalt nicht mehr angewendet werden. Bei gerichtlich-medizinischen Fällen bleibt das Marsh'sche Verfahren zur vorläufigen Prüfung einer verdächtigen Flüssigkeit u. s. w. immer sehr schätzbar, nur muß das nach dieser Methode reduzirte Metall nothwendig erst weiter chemisch geprüft werden, wenn Sicherheit erzielt und Irrthum von den gefährlichsten Folgen verhütet werden soll. Diese Methode ist also der zeither befolgten geradezu entgegengesetzt (s. Marr Pogg. Annal. 43, S. 390), denn während man sonst zuerst Schwefelarsenik darzustellen suchte, um diesen zu reduziren, wird hier zuerst die Reduktion vorgenommen und dann Schwefelarsenik gebildet. — Es sind aber deswegen die andern Methoden zur Ausmittlung des Arseniks keineswegs zu vernachlässigen; man muß daher einen Theil des Corpus delicti bei Seite thun, um ihn zu anderweitiger Untersuchung zu verwenden, wenn man durch das Marsh'sche Verfahren in Zweifel gelassen wird, ob man es mit Arsenik oder Antimon zu thun habe. Simon (B. Repert. B. 15 S. 221) hat noch Versuche angestellt, ob und in wie weit Arsenikwasserstoffgas sich im Antimonwasserstoffgas entdecken lasse und gefunden, daß es für den mit allen hieher gehörigen Erscheinungen vollkommen Vertrauten keine besondern Schwierigkeiten hat, $\frac{1}{20}$ dieses Metalls im Antimon zu entdecken. Man löst nämlich den metallischen Anflug in überschüssiger Säure auf, verdünnt die Lösung etwas mit Wasser und fügt Schwefelwasserstoffgas hinzu; es fällt das Schwefelantimon als rothgelbe Flocken nieder und die Flüssigkeit, in welcher diese schwimmen, ist hellgelb gefärbt, ein Zeichen des Arseniks, wo hingegen beim bloßen Antimon die Flüssigkeit klar oder wenig gefärbt erscheint. Wenn man aber eine sehr geringe Menge Antimonanflug zu behandeln hat, so zeigt sich bisweilen auch ein hellgelber Niederschlag, der sich nur schwer senkt. Man erkennt aber selbst geringe Mengen Arsenikwasserstoff, dem Antimonwasserstoff beigemengt, noch auf manche andere Art; so ist z. B. die gelbe Färbung, welche wenige Blasen Arsenikwasserstoffgas in einer Sublimatauf-

Digitized by Google

lösung hervorbringen, und die nicht durch die weiße des Antimonwasserstoffs verdeckt wird, eine ganz feine Reaktion. So hinreichend beweisend diese Erscheinungen nun auch sind, den Chemikern das Arsenik nachzuweisen, so wenig genügen sie für solche Fälle, wo es sich um Menschenleben handelt; ja selbst die Prüfung des Metallanflugs an der Porcellanplatte mit Schwefelwasserstoff gewährt keine hinreichende Sicherheit. Sie führt uns nur zu dem Punkt zurück, von dem ausgegangen wurde; denn eben weil die Reaktion mit Schwefelwasserstoff auf die Metalle, weil die dabei sich zeigenden Färbungen nicht für untrüglich genug und hinreichend überzeugend gehalten wurden, deshalb sollte unter keiner Bedingung die Reduktion verabsäumt werden. Noch viel weniger dürfte die Methode, die Metalle in der Glasröhre, wo sie durch Glühen der Gase sich abgesetzt haben, durch den verschiedenen Grad der Flüchtigkeit zu unterscheiden, in der gerichtlichen Chemie als beweiskräftig angesehen werden, und wird daher als unumstößlicher Beweis in gerichtlichen Fällen, als experimentum crucis, nur noch die trockne Reduktion (Reduktion des Arsens aus Schwefelarsen) angesehen werden. — Die Marsh'sche Methode kann daher nicht an die Stelle der bisher angewendeten trocknen Reduktion gesetzt werden, nämlich als eigentliches Hauptkriterium, durch welche erst alle andern Reaktionen beweiskräftig werden und mittelst welchem auch dem Richter ein augenscheinlicher Beweis von der Gegenwart des Giftes gegeben werden kann. Der große Werth der Marsh'schen Methode als Reagens auf Arsenik ist durchaus nicht zu verkennen, ja es ersetzt, wie man glauben darf, die Summe aller übrigen Reagentien auf dieses Metall und vereinfacht die Untersuchung einer des Arsenikgehalts verdächtigen Flüssigkeit außerordentlich.

Auch Reinsch (Repert. d. Pharmac. 14. B. S. 216) hat sich durch Versuche überzeugt, daß wenn Antimon und Arsen gleichzeitig vorhanden sind, kein anderer Weg übrig bleibt, als die von Simon angegebene Methode (s. unten) in Anwendung zu bringen, nämlich die Metalle in der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu fällen und die Schwefelverbindungen mittelst Ätzkalk zu reduziren, wobei blos das Arsen reduzirt wird, während das Schwefelantimon unzersetzt bleibt. Doch müssen auch hierüber noch genaue Nachweisungen statt finden, ob nicht etwa bei etwas verstärkter Hitze auch Antimon reduzirt werden könne, wodurch denn auch diese Methode zu Täuschungen Veranlassung geben würde.

Die Methoden zur Reduktion des Schwefelarsens (s. 1. B. S. 425) bei gerichtlichen Fällen sind in neuester Zeit mit einigen andern vermehrt worden. Simon's Methode (Poggend. Ann. B. 39. S. 151) gründet sich auf die Anwendung der glühenden Kalkerde, die durchstreichenden Dämpfe des Schwefelarsens zu zerlegen, und ihre weitere Ausführung besteht in Folgendem: Eine Glasröhre von etwa 2 Linien im Durchmesser und drei Zoll lang, wird an dem einen Ende zugeschmolzen und so ausgezogen, daß sie auf 1—1½ Zoll einen Durchmesser von etwa ¾ Linien bekommt. In die Spitze des geschmolzenen Röhrchens wird das zu reduzirende, vollkommen trockne

Digitized by Google

Schwefelarsen gebracht, welches behutsam vom Filtrum getrennt werden muß, damit keine Papierfasern eingemengt werden. Ein Zehntel-Gran reicht vollkommen hin, und überhaupt gelingt die Arbeit mit kleinen Mengen gut. Die Stelle, wo das Schwefelarsen sich befindet, wird alsdann so lange gelinde erwärmt, bis es anfangen will zu sublimiren, wobei es sich braun färbt und sein Volumen sich bedeutend vermehrt. Unterläßt man dieß, so treibt später das Schwefelarsen, noch ehe es sich verflüchtigt, mit Heftigkeit die Kalkerde nach vorne und stört die Reduktion. Man glüht hierauf in einem Platinlöffel oder auf einem Platinblech zerfallenes Kalkerdehydrat, noch besser gebrannten Marmor, anhaltend und zwar so lange, bis man überzeugt seyn kann, daß alle Feuchtigkeit und etwaige Spuren von Kohlensäure entfernt sind, schüttet damit dem Raum über dem Schwefelarsen in dem ausgezogenen Theil der Glasröhre voll, so daß die Kalkerde einen Raum, etwa dem doppelten bis dreifachen Volumen des Schwefelarsens entsprechend, einnimmt, und sucht die leeren Zwischenräume durch leises Rütteln der Röhre auszufüllen. Da aber beim Erhitzen die Kalkerde leicht vorgetrieben wird und ihr beständiges Wiederansammeln mühevoll ist, so schüttet man auf den Kalk etwa ½ Gran verwitterter Soda und erhitzt erst diese, bis sie anfängt zu schmelzen und gleichsam einen festsitzenden Kork bildet, der aber genug Raum läßt, damit der dampfförmige Arsenik durchstreichen kann, wodurch der Kalk gehindert ist, vorzutreiben. Ein Drittel oder einen halben Zoll über der Kalkerde, da, wo der Metallanflug sich anlegen wird, zieht man nun wieder die Röhre so aus, daß das Arsenikmetall auf einen möglichst kleinen Flächenraum concentrirt wird. — Nachdem die Reduktion so vorbereitet ist, erhitzt man die Glasröhre, arbeitet man mit größeren Mengen und ist die Röhre stark, in der Flamme einer Lampe mit doppeltem Luftzuge, bei kleinen Mengen und dünnen Röhren in der ruhig brennenden Flamme einer einfachen Alkohollampe, dabei so verfahrend, daß man den Kalk ganz vorn erhitzt, bis er glüht, dann immer mehr den hinterliegenden Theil in die Flamme hineinschiebt, jedoch so, daß das Schwefelarsenik nicht bis zum Verflüchtigen mit erhitzt wird. Wenn endlich der Kalk vollkommen glüht, schiebt man auch das Schwefelarsenik in die Flamme. Man wird bei einiger Aufmerksamkeit, und besonders wenn das Zimmer nicht sehr hell ist, bemerken, wie im Augenblicke, wo sich das Schwefelarsenik verflüchtigt, durch die Masse des glühenden Kalks ein momentanes helleres Licht hinzieht, als sicheres Zeichen der chemischen Reaktion, und man findet dann den metallischen Anflug in dem oberhalb der Kalkerde ausgezogenen Theil der Glasröhre.

Größere Mengen Schwefelarsenik möchten nur schwierig vollkommen zu reduziren seyn. Ein Theil derselben wird zwar stets metallisirt werden, aber weil es schwierig ist, die größere Menge Kalkerde vollkommen glühend zu erhalten, ohne daß das Glas sich biegt, so entweicht ein Theil Arsenik unzersetzt. Schon hält es schwer bei zwei Gran und gelingt am besten bei $\frac{1}{10}$ Gran und noch weniger. Bei weniger als 1 Milligramm war der Metallanflug noch sehr deutlich zu erkennen. Hat man sich einige Fertigkeit in die-

Digitized by Google

ser Reduktionsmethode erworben, so wird man leicht die Stelle schon vorher angeben können, wo das Arsenmetall sublimiren muß, und dieselbe etwas ausziehen, um den Anflug auf eine möglichst kleine Fläche zu konzentriren. Den Metallanflug, welcher einen vorzüglich schönen Glanz besitzt, kann man in dem ausgezogenen Theil der Röhre noch etwas zusammentreiben, um ihn sichtbarer und glänzender zu machen; es ist aber bei kleinen Mengen vor dem öftern Hin- und Hertreiben zu warnen, wobei es sich nicht selten ereignet, daß der Spiegel ganz verschwindet, und nicht wieder zusammen zu treiben ist.

Buchner jun. (Rep. 9. S. 240) hat diese Methode, Schwefelarsenik zu reduziren, mehrmals wiederholt, und sie als sehr genau und sicher gefunden. Es ist aber Bedingniß zum guten Gelingen der Operation, daß man Simon's Vorschrift genau befolgt. Nimmt man zu viel Ätzkalk und erhitzt diesen zu schwach, so verschwinden die Dämpfe des Schwefelarseniks ganz und gar im Kalk, und es scheint sich ein arsenikgeschwefelter Kalk zu erzeugen, welcher auf Zusatz von Salzsäure dann wieder gelben Schwefelarsen ausscheidet. Selbst bei Anwendung von weniger Kalk und bei Erhaltung eines schönen Metallspiegels scheint dennoch ein kleiner Rest unzersetzten Schwefelarsens beim Kalke zu bleiben, wenigstens gibt derselbe auch nach langem starkem Glühen beim nachherigen Auflösen in Salzsäure neben entweichender Schwefelwasserstoffsäure eine gelbe Färbung und einen leichten gelblichen Niederschlag.

Später hat Simon seine Methode in so fern vervollkommt, als er dem wohl ausgeglühten kaustischen Kalk etwa die Hälfte seines Volumens in einem bedeckten Tiegel geglühtes Kohlenpulver zumischt, und mit dieser Mischung, die sich in einer wohlverschlossenen Flasche länge Zeit sehr gut aufbewahren läßt, wie früher angegeben worden, verfährt. Man erreicht dadurch den Zweck, daß alles Arsenik reduzirt wird, und man auch von der kleinsten Quantität noch einen schönen reinen Metallspiegel erhält.

Um Schwefelarsen von Schwefelantimon zu scheiden, gibt Simon (Poggend. Ann. XL. S. 414) folgende Vorschrift: Man schmelze in einer 3—4‴ weiten Glasröhre 30—40 Gran chlorfreien Salpeter, bis er fließt und einen Stich ins Gelbliche annimmt, trage dann die zu untersuchende Schwefelverbindung (auch wenn sie organische Beimischungen enthält) allmählig in Portionen von ½ Gran ein; ist Schwefelantimon zugegen, so trübt sich der Salpeter von ausscheidender Antimonsäure; nach dem Eintragen erwärmt man noch kurze Zeit, läßt erkalten, schneidet die Glasröhre ab, nimmt die Masse heraus, löst sie in Wasser, filtrirt, setzt Salpetersäure zu, welche die von organischen Beimengungen herrührende Kohlensäure austreibt, und setzt nun salpeters. Silber und darauf vorsichtig Ammoniak zu. Es wird, wenn auch nur wenig Schwefelarsen vorhanden war, sich bald ein rother Niederschlag oder wenigstens eine rothe Zone von arsenikfaurem Silber erzeugen. Das vorhandene Antimon wird zu Antimonsäure oxydirt, welche sich zum größten Theil ausscheidet und vom Wasser zurückgelassen wird. Auf

Digitized by Google

diese Weise lassen sich 5 pC. Schwefelantimon auffinden; ist weniger davon vorhanden, so gelingt die Nachweisung nicht gut, weil die Arsenikſäure zu verdünnt und durch das mitaufgelöſte viele antimonſaure Kali, welches auch auf das Silbersalz wirkt, zu sehr verdeckt wird. Endlich wird bei groſsem Überschuſs von Schwefelantimon der Salpeter bald fest, die Zersetzung erfolgt unter lebhafter Reaktion, bei welcher Arsenik in Dämpfen verloren geht.

Berzelius (Jahresbericht 17 S. 193) wendet zur Reduktion des Schwefelarsens mit groſser Bequemlichkeit eine lockere Kohle an, welche durch Eintauchen in eine Lösung von kohlensaurem Natrum mit derselben getränkt, darauf getrocknet und in einem bedeckten Tiegel gelinde geglüht worden ist. In eine an einem Ende zugeschmolzenen Röhre von einer halben Linie innern Durchmesser wird erst das Schwefelmetall gelegt, und darauf ¼ bis 1 Zoll lang Stückchen von dieser Kohle, welche oben zusammengebackt werden; darauf wird das Rohr vor der Kohle in eine feine Spitze ausgezogen. Zuerst wird nun die Kohle über einer Alkohollampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt, und dann das Schwefelmetall in die Flamme gebracht. Das Schwefelmetall vereinigt sich erst ohne Reduktion mit dem Natrum; aber allmählich bei voller Glühhitze, in welcher die Röhre erweicht und sich biegt, bildet die Kohle auf Kosten des Schwefels im Schwefelmetall, Schwefelnatrium und das Arsenik sublimirt vollständig in dem ausgezogen Theil Kohle. Offenbar kann dieselbe Methode auch auf die arsenige Säure angewandt werden. Bei Befolgung dieser Methode ist es aber, wie Simon (Pogg. Ann. XLII. S. 579) angibt, erforderlich, daſs man die Kohlensplitter nicht kürzer anwendet, als Berzelius vorschlägt, und sie so auswählt, daſs sie den Raum des Röhrchens, wo sie liegen, möglichst ausfüllen; man bemerkt alsdann keine Sublimation von Schwefelarsenik und erhält von der kleinsten Menge angewendeter Schwefelverbindung einen schönen Metallspiegel.

Dasselbe gilt auch von der gleich anzuführenden Runge'schen Methode.

Runge (Poggend. Ann. XLII 1631) bedient sich zur Reduktion des Schwefelarsens einer silberhaltigen Kohle, womit dieselbe sehr schnell und gut erfolgt. Man kocht Kohlensplitter mit einer Auflösung von essigsaurem Silberoxyd, und dampft fast bis zur Trockne ab. Hierauf trocknet man die Splitter, ohne sie abzuwaschen, und glüht sie in einer Glasröhre. So sind sie zum Gebrauch fertig, und werden eben so angewendet, wie die Kohlensplitter ohne Silber bei der Reduktion der arsenigen Säure. Silber für sich reduzirt zwar auch das Schwefelarsen, allein das Metall sublimirt sich in kleinen Kügelchen und nicht in der Form des so charakteristischen Arsenikspiegels, wie es hier der Fall ist.

Die Reduktion des Schwefelarseniks, so wie die der arsenigen Säure läſst sich auch mit ameisensaurem Natrum leicht bewerkstelligen. Man mengt die Probe mit dem doppelten Gewicht dieses Salzes, welches dazu in dem möglichst trocknen Zustande sich befinden muſs. Die Mengung geschieht am zweckmäſsigsten in einem Uhrgläschen oder auch auf einem gekniffen neuen

Digitized by Google

Kartenblatt mittelst des Reductionsröhrchens. Es findet aber beim Erhitzen der Mischung ein bedeutendes Aufbrausen statt, weshalb die Röhre nicht zu enge seyn darf; auch entweichen viele Wasserdämpfe, welche sich am kältern Theile condensiren und als Tropfen leicht wieder in den erhitzten Theil zurückfallen und die Röhre zersprengen können, weshalb es gut ist, letztere retortenartig gebogen anzuwenden. Setzt man jedoch dem mit der vorgeschriebenen Quantität des arseniksauren Natrums gemengten Schwefelarsen (oder arseniger Säure) noch etwas vollkommen trocknes kohlensaures Natrum hinzu, bis zu gleichen Theilen mit diesen, und erhitzt vorsichtig das Reduktionsröhrchen so, daß der vordere Theil zuerst in die Flamme gehalten wird und dann der in der Spitze der Röhre sich befindende Theil, so geht größtentheils die Reduktion sehr ruhig von statten, die Masse wird unbedeutend hervorgetrieben und das Arsenikmetall setzt sich dicht vor der Masse an, auch zum Theil in der Masse selbst, und muß dann durch vorsichtiges Erhitzen in einem Ring zusammengetrieben werden.

Hat man aus thierischen Substanzen den Arsenik nach der von Berzelius abgeänderten Rose'schen Methode (s. 1. Bd. S. 143) als Schwefelarsen geschieden, so gibt Liebig zu dessen Reduktion folgende Vorschrift: Man setze denselben in Ätzlauge, setze der Flüssigkeit essigsaures Bleioxyd zu, mit der Vorsicht, daß stets Alkali im Überschuß bleibt, wobei der Schwefel des Arsenikfulfürs an das Blei tritt, aller Arsenik aber in der Auflösung sich als arsenige Säure findet. Es wird nun so lange von dem Bleisalz zugesetzt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Essigsäure keinen Niederschlag mehr gibt, d. h. bis alles Schwefelarsenik die erwähnte Zersetzung erlitten hat. Wird jetzt diese Flüssigkeit, ohne sie vom Schwefelblei zu befreien, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt, ein Zinkstreifen hineingelegt und das sich entwickelnde Wasserstoffgas langsam durch eine enge, an einer Stelle glühende Glasröhre geleitet, so bleibt der charakteristische Anflug des Arsens als schwarz metallischer Ring in dem kalten Theil der Röhre niemals aus. Diese Probe gibt selbst mit ¼ Milligramm Schwefelarsenik noch ein zuverläßiges Resultat. Auf diesem Wege bleibt übrigens stets in der Flüssigkeit bei dem Zinke eine gewisse Quantität Arsenik zurück, welcher natürlich dieser Reaktion entgeht. Als eine ganz zuverläßige Methode empfiehlt Liebig für die meisten Fälle folgende: Man löst den Schwefelniederschlag in Kalilauge (ist seine Quantität so gering, daß das Schwefelarsen von dem Filter nicht abgelöst werden kann, so übergießt man das Filter mit Kalilauge) und setzt dieser Auflösung so lange Silberauflösung zu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit durch Essigsäure keinen gelben Niederschlag mehr fallen läßt; stets muß hiebei Kali im Überschuß in der Flüssigkeit enthalten seyn. Hierbei entsteht unlösliches Schwefelsilber, alles Arsen bleibt in der Flüssigkeit als arsensaures Kali aufgelöst, man übersättiget sie nun schwach mit Salzsäure, scheidet sie alsdann durch Filtriren von dem Schwefel- und Chlorsilber, erhitzt sie zum Sieden, um die freie Kohlensäure zu entfernen und übersättigt sie alsdann mit Kalkwasser. Der Niederschlag ist arsensaurer Kalk, den man

Digitized by Google

scharf trocknet, mit ausgeglühtem Kohlenpulver mengt und auf die bekannte Weise (s. 1. B. S. 422) reduzirt. Anstatt die etwas saure Flüssigkeit mit Kalkwasser zu fällen, kann man nach Liebig sie auch geradezu zur Trockne im Wasserbade abdampfen, den Rückstand mit Kohle mengen und durch Glühen das Arsen daraus erhalten. Anstatt des salpetersauren Silberoxyds läßt sich mit denselben Resultaten salpetersaures Kupferoxyd benutzen, nur muß man alsdann vor der Sättigung mit Salzsäure das Schwefelkupfer und Kupferoxyd abfiltriren.

Gegenmittel bei Arsenikvergiftung.

Unter allen bis jetzt empfohlenen Gegenmitteln bei Arsenikvergiftungen hat sich das von Bunsen und Berthold zuerst empfohlene Eisenoxydhydrat (1. B. S. 784) am besten bewährt. Um dasselbe immer in einer zur Anwendung tauglichen Form zur Hand zur haben, ist es in den Apotheken in folgender Weise vorräthig zu halten: Man löse 3 Unzen reinen krystallisirten Eisenvitriol in Wasser, setze ½ Unze Schwefelsäure zu, erhitze die Lösung in einem schicklichen Gefäße und tröpfle Salpetersäure zu, bis sich kein Salpetergas mehr entwickelt (das Eisen folglich vollkommen oxydirt ist) und die Lösung eine gelbe Farbe angenommen hat; filtrire dann und fälle nach dem Erkalten durch Ammoniak in schwachem Überschuß; übergieße den Niederschlag mit heißem, schwach ammoniakalischem Wasser, lasse ihn absetzen, decantire und wiederhole dieß mehrmals. Den ausgesüßten Niederschlag fülle man in ein Glas und setze so viel Wasser zu, daß das Ganze ein Pfund beträgt. Fernere Zusätze sind im Allgemeinen nicht nothwendig; wenigstens alsdann nicht, wenn die arsenige Säure aufgelöst in den Magen gelangt ist; wurde dieselbe aber in größeren und kleineren Stücken verschluckt, so ist es nöthig, eine kleine Menge Ätzammoniak (Liquor Ammonii caustici) dem Eisenoxydhydrat bis zur schwachen alkalischen Reaktion hinzusetzen. Dieser Zusatz dient nur dazu, die Auflöslichkeit der festen arsenigen Säure zu vermehren, und dadurch eine schnellere Verbindung derselben mit dem Eisenoxyd zu bewirken. Da das Ammoniak nicht in die Zusammensetzung des gebildeten Salzes mit eingeht, also nur eine vermittelnde Rolle spielt, so darf man dasselbe keineswegs in größeren Gaben anwenden, als in welchen man dieses Mittel auch übrigens wohl zu gebrauchen pflegt; 10—12 Tropfen möchten daher den beabsichtigten Zweck schon hinreichend erfüllen (s. Sobernh. u. Simon Toxicolog. S. 206).

Wenn der Eisenvitriol, wie es zuweilen der Fall ist, Zinn enthält, so geht Zinnoxyd mit in das daraus bereitete Eisenoxydhydrat über und kann, wenn letzteres als Gegenmittel bei Arsenikvergiftung verabreicht wird, leicht Täuschungen veranlassen. Sarzeau (Journ. de Pharmac. XXIII. 609), der das Ausgebrochene eines angeblich mit Arsenik vergifteten und hierauf mit Eisenoxydhydrat behandelten Individuums untersuchte, beobachtete dabei mehrere Reaktionen, die auf die Gegenwart von Arsenik schließen ließen, allein

Digitized by Google

es konnte kein metallisches Arsenik erhalten werden, sondern statt dessen eine kleine Menge Zinns, welches vorher als Zinnchlorid aufgelöst in der Reaktion auf Schwefelwasserstoff ꝛc. Ähnlichkeit mit arseniger Säure besitzt. Derselbe fand ferner, daß, wenn man 595 Theile reinen Zinns mit 5 Theilen Arseniks in mit etwas Salpetersäure versetzter Salzsäure auflöst, es nicht mehr möglich ist, mit den gewöhnlichen Mitteln metallisches Arsenik zu erhalten. Es wird daher nöthig seyn, daß man die Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls, das man zur Darstellung des Hydrats benutzen will, der Einwirkung eines Stroms von Schwefelwasserst. aussetze, wodurch das Zinn entfernt wird.

Vor einiger Zeit fand man die in Frankreich und England aus Stearin bereiteten Lichter arsenhaltig. Die Fabrikanten setzten dem Stearin, welches zwar einen höhern Schmelzpunkt als Talg besitzt, aber leicht körnig wird und krystallisirt, zur Verhütung des letzten Umstandes Arsen zu, und es stellte sich den Untersuchungen Everett's zufolge heraus, daß jedes der untersuchten Lichter wenigstens 2 Gran, in der Regel 4 Gran Arsenik enthalten habe. Es ist natürlich, daß solche Lichter eine schädliche giftige Wirkung hervorbringen müssen. Dergleichen Lichter geben beim Ausblasen einen knoblauchartigen Geruch, und hält man einen Glascylinder umgekehrt über das brennende Licht, so setzt sich an den Wänden des Cylinders Arsen an. Bei den in Paris fabrizirten Lichtern erkannte die Commission, welcher die Untersuchung übertragen worden war, daß die Fabrikanten die Dochte in eine Arsenikauflösung tauchten, damit die Fettsäuresubstanz besser den Dochten anhafte. Man findet den Arsenik leicht, wenn man den Docht mit Wasser auskocht, etwas Salzsäure zusetzt und dann die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt. Gegenwärtig haben die Fabrikanten einfachere, unschädliche Mittel gefunden, die ihnen den Gebrauch des Arseniks entbehrlich machten.

Auch finden sich mitunter Papiere, die beim Anzünden einen starken Geruch nach Knoblauch zu erkennen geben, so daß man unwillkührlich an Arsenik erinnert wird. Brandes (Archiv d. Ph. 14 S. 327) digerirte eine Quantität dieser Papiere (10—12 Bogen), mit sehr verdünnter Ätzlauge, filtrirte die Flüssigkeit, sättigte sie mit Salpetersäure, und erhielt darin durch Schwefelwasserstoff wirklich einen geringen gelben Niederschlag, der gegen ½ Gran betragen mochte, und der, in einer Reduktionsröhre behandelt, Arsenmetall ergab. Vielleicht war das Papier durch Chlor gebleicht, und rührte der Arsengehalt von einer bei der Chlorbereitung verwendeten arsenikhaltigen Schwefelsäure her.

Eine Arsenikweinsäure entsteht durch Reaktion von Arsensäure auf Alkohol, und ist der Schwefelweinsäure analog.

Digitized by Google

Aurum. (1. Bd. S. 428.)

Das Gold wird in neuerer Zeit im feinzertheilten Zustande als Arzneimittel angewendet und nach dem französischen Codex auf die Weise dargestellt, daß man Blattgold mit 10—12 Theilen schwefels. Kali zerreibt und das letztere wieder mit Wasser entfernt. — Das zur Porcellanmalerei bestimmte Goldpulver wird bekanntlich durch Zersetzung der Goldchloridauflösung mittelst einer Lösung von Eisenvitriol oder von Eisenchlorür erhalten (1. B. S. 429). Setzt man die Eisenoxydullösung zu der Goldlösung, so zeigt, selbst wenn die letztere sehr verdünnt ist, der Goldniederschlag glänzende Flächen und erscheint gleichsam blättrig, in welchem Zustande er sich nicht gut zum Vergolden eignet; gibt man aber im Gegentheil die Goldauflösung zu der verdünnten Eisenoxydulauflösung, so stellt der Niederschlag stets ein ganz feines Pulver dar. Man sieht daraus recht deutlich, welche Verschiedenheit im Produkt sich zeigt, je nachdem man das Fällungsmittel zu der Auflösung des auszufällenden Körpers setzt, oder umgekehrt die letztere zu dem erstern gießt. — Auch der Goldpurpur (1. B. S. 435) scheint in Frankreich als Arzneimittel angewendet zu werden. Er wird nach dem Codex aus einer kalt bereiteten Auflösung von 1 Zinn in 1 Salpetersäure und 2 Salzsäure, die man mit 100 dest. Wasser verdünnt hat, durch Zusatz einer Auflösung von 1 Goldchlorid in 200 dest. Wasser in kleinen Antheilen, bis kein Niederschlag mehr entsteht, ausgefällt. Der Niederschlag wird dann mit dest. Wasser ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet.

Baryta. (1. B. S. 442.)

Die Bereitung des ätzenden Baryts durch Glühen des kohlens. Baryts mit Kohle erfordert eine so heftige und anhaltende Hitze, wie man sie in gewöhnlichen Öfen nicht leicht erzeugen kann. Daher erhält man auch nach diesem Verfahren nur wenig Baryt. — Auch die Methode, den Ätzbaryt durch Glühen des salpeters. Baryts darzustellen, ist äußerst langsam und gelingt nur gut im Platintiegel, denn ein hessischer Schmelztiegel wird bedeutend von der schmelzenden Masse durchdrungen, bekommt auch leicht Sprünge und ein silberner Tiegel wird ebenfalls stark angegriffen. Die Zersetzung des Barytsalpeters gelingt aber nach Artus leicht, wenn man denselben mit Eisenfeile vermengt erhitzt, welches Verfahren auch Wittstein (Rep. 15. S. 360) sehr praktisch befunden hat. Letzterer vermengt 12 Drachmen Barytsalpeter (den man, wie S. 808 angegeben ist, ohne freie Salpeters. anzuwenden darstellen kann) mit 6 Drachmen Eisenfeile und glüht das Gemenge in einem geräumigen hessischen Schmelztiegel (weil ein starkes Aufschäumen dabei statt findet) so lange, als sich noch Dämpfe entwickeln, wozu nicht mehr als eine halbe Stunde Zeit erfordert wird, während ohne Zusatz von Eisen die Zersetzung des Barytsalpeters 5—6 Stunden erfordert haben würde. Die geglühte graubraune, ziemlich harte, in einen Klumpen vereinigte Masse ist

Digitized by Google

schnell in einem eisernen Mörser zu stoßen, mit dest. Wasser auszukochen und die filtrirte Flüssigkeit bis auf ⅓ zu verdampfen, wo nach dem Erkalten Baryterdehydrat krystallisirt. Man hat allerdings bei dieser Methode einen Verlust an Baryt, indem ein Theil davon mit dem Eisen verbunden bleibt, doch ist derselbe nicht sehr bedeutend und wird durch die andern Vortheile, welche diese Methode gewährt, hinreichend aufgewogen. Nach Mohr (Ann. d. Ph. 27 S.) erfolgt die Causticirung des salpeters. Baryts sehr leicht, wenn man demselben sein gleiches Gewicht Schwerspathpulver beimengt und das Gemeng in einem hessischen Tiegel, dessen Wände ebenfalls mit Schwerspathpulver ausgestrichen sind, bei ziemlich raschem Feuer erhitzt. Die Masse soll nicht aufsteigen und, nachher mit Wasser gekocht, eine bedeutende Menge Barythydrat liefern. Wittstein (am oben angeführten Ort) erhielt indessen bei Befolgung dieser Methode kein besseres Resultat, als mit Barytsalpeter allein.

Sämmtliche Barytsalze — mit Ausnahme des Schwerspaths — besitzen giftige Eigenschaften (1. B. S. 444), und der kohlensaure Baryt so wie das Chlorbaryum stehen in dieser Beziehung obenan. Das sicherste Gegenmittel nach Barytvergiftungen sind das Glauber- und Bittersalz. Diese Salze zerlegen das Gift auf chemischem Wege, damit eine ganz unschädliche und unauflösliche Verbindung (Schwerspath) erzeugend. — Die löslichen Barytsalze lassen sich übrigens durch ihr ausgezeichnetes Verhalten gegen die Schwefelsäure leicht ermitteln (s. 1. B. S. 445). Von dem ebenfalls weißen Niederschlage, den die Schwefels. in einem Bleisalze hervorbringt, unterscheidet sich die schwefels. Baryterde dadurch, daß sie, mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen, nicht schwarz wird wie das schwefelsaure Bleioxyd, und von der schwefelsauren Kalkerde ist sie schon dadurch verschieden, daß sich letztere etwas im Wasser auflöst und in dieser Auflösung durch ein sauerkleesaures Salz angezeigt wird. — Schwefelwasserstoff bringt in den Auflösungen der Barytsalze keinen Niederschlag hervor, Atzammoniak ebenfalls nicht; dagegen scheidet kohlensaures Alkali einen weißen Präcipitat (kohlens. Baryterde) aus ihnen ab. Sauerkleesäure erzeugt in nicht zu concentrirten Baryterdelösungen keinen Niederschlag.

In den Kontentis des Magens hindern die organischen Beimengungen die Fällung des Barytsalzes durch Vitriolsäure nicht. Man reinigt den Niederschlag durch Waschen mit Wasser und prüft ihn, ob er nicht aus schwefels. Kalkerde oder aus schwefels. Barytoxyd bestehe. Bei einer Vergiftung mit kohlensaurer Baryterde findet sich dieselbe entweder in den Kontentis oder in den ausgebrochenen Stoffen vor. Durch eine Löthrohrprobe mit Kohle läßt sich erkennen, ob man es nicht mit arseniger Säure zu thun habe, was man auch dadurch findet, daß ein Körnchen davon, in einer Glasröhre erhitzt, sich nicht sublimiren läßt. Man löst dieselbe hierauf in Salz- oder Salpetersäure auf, und erkennt die Baryterde, wie angeführt worden ist. Ist das im Magen gelangte Barytsalz durch Glauber- oder Bittersalz in schwefelsaure Baryterde umgewandelt worden, so rührt man die Kontente oder aus-

Digitized by Google

gebrochene Massen mit Wasser an, gießt sie in hohe Cylindergläser, schlemmt die leichten Stoffe ab, jedoch gehörige Vorsicht anwendend, damit man von der, in so feinzertheiltem Zustande lange suspensirt bleibenden schwefelsauren Baryterde nicht zu viel verliert, kocht den gewonnenen Niederschlag mit einer Auflösung von kohlens. Kali oder Natrum anhaltend und übergießt den nach dem Kochen gesonderten Rückstand mit Salzsäure, wo die gebildete kohlensaure Baryterde sich darinn löst und aus dieser Lösung die Baryterde wieder abgeschieden werden kann.

Bismuthum (1. B. S. 450).

Die Angabe, daß sich das Wismuth an der Luft in ein Suboxyd verwandle, scheint daher zu rühren, daß das Wismuth sehr empfindlich gegen Schwefelwasserstoff, vielleicht auch gegen andere flüchtige Stoffe ist und daher an der Luft leicht anläuft; in trockner und feuchter Luft bleibt es in der gewöhnlichen Temperatur unverändert. Das Wasser hat ebenfalls keine Wirkung auf das Wismuth; allein das durch Reduktion des basisch salpetersauren Wismuthoxyds im Kohlentiegel reduzirte Metall zersetzt bei sehr hoher Temperatur die Wasserdämpfe.

Bei dem Verhalten des Wismuths zur Salpetersäure (1. B. S. 166) ist noch zu erwähnen, daß wenn nur wenig Wismuth mit viel Salpetersäure von 1,40 in Berührung gesetzt wird und dasselbe mit einem Platinblech von großer Oberfläche in Verbindung kommt, sofort alle Auflösung aufhört und die Oberfläche des Wismuths rein metallisch erscheint. Hebt man aber den Contact auf, so bedeckt sich das Wismuth schnell mit einer schwarzen Kruste, die sich bald auflöst, worauf dann die Säure das Wismuth nur noch äußerst schwach angreift.

Das Wismuthoxyd ist in den fixen Alkalien auf nassem Wege unauflöslich. Es oxydirt sich aber nach Jacquelain unter gewissen Umständen bei Berührung mit Alkalien höher und das neue Oxyd (Wismuthsäure) verbindet sich mit dem Alkali; solcher Verbindungen soll es mehrere geben. — Nach Versuchen von Berzelius (Jahresbericht 13 S. 150 Anmerk.) zeigt das Wismuth keine Tendenz eine Säure zu bilden, denn nach dem Zusammenschmelzen mit Salpeter und Kalihydrat ist das Oxyd in demselben Zustande wie vorher.

Bromium (1. B. S. 454).

Mit Stickstoff geht das Brom eine Verbindung ein; dieselbe ist flüssig und dem Chlorstickstoff sehr ähnlich, enthält aber auch nach Milton Ammoniak.

Caffein (1. B. S. 460).

Oudry hat im Thee einen krystallinischen Körper (Thein genannt) gefunden, der spätern Untersuchungen zufolge mit dem Caffein identisch

Digitized by Google

ist und nach Mulder am besten erhalten wird, wenn man den Thee mit Wasser und Bittererde auskocht, wodurch die Gerbsäure des Thees sich mit der Bittererde zu einem basischen in Wasser unlöslichen Salz verbindet, die Flüssigkeit filtrirt, im Wasserbade zu Trockne verdunstet, das mit Krystallen untermengte Extract mit Äther digerirt, welcher das Thein auflöst und beim Verdunsten in farblosen Krystallen absetzt. — Jobst stellt das Thein durch mehrmaliges Auskochen von Thee oder Theestaub mit Wasser, Fällen der Decocte mit Weinessig, Abfiltriren der Flüssigkeit vom Niederschlage, Behandeln derselben mit Schwefelwasserstoff zur Entfernung des Bleiüberschusses und Verdunsten dar. Aus der concentrirten Flüssigkeit schießt das Thein in kleinen nadelförmigen Krystallen an, die man durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Wasser oder Äther reinigt. Die Mutterlauge, mit Thierkohle behandelt oder noch einmal mit ⅓ essigs. Blei gefällt, liefert ebenfalls noch eine Portion Thein. — Das reine Thein bildet lange, weiße, seidenglänzende Nadeln, ist geruchlos, besitzt aber nach Herzog (Archiv d. Ph. 13. S. 258) einen bitterlich aromatischen Geschmack (Günther und Jobst fanden dasselbe geschmacklos), ist an der Luft beständig, verliert bei 80 R. sein Krystallwasser, wobei es leicht zerreiblich wird, und läßt sich unzersetzt vollständig sublimiren. Im Wasser ist es bei gewöhnlicher Temperatur schwer, bei der Siedhitze sehr leicht löslich; im Alkohol leicht, in Äther schwer, in der Wärme aber leichter darin löslich. Das aus Äther und absolutem Alkohol krystallisirte Thein enthält kein Krystallwasser. Es reagirt weder sauer noch alkalisch. Galläpfelaufguß bringt in den wässerigen verdünnten Auflösungen des Theins einen reichlichen weißen, in Alkohol leicht löslichen Niederschlag hervor. In Säuren löst es sich leicht auf, hat aber wenig Neigung, sich mit ihnen zu verbinden und kann aus den Auflösungen darin durch wiederholtes Krystallisiren ganz rein erhalten werden. Nach Herzog bildet es jedoch mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure saure Salze, welche beim Abdampfen in seidenglänzenden Nadeln krystallisiren, einen sauren und zugleich bittern Geschmack besitzen und in Äther sehr schwer löslich sind. Mit Ätzkali erhitzt entwickelt es Ammoniakgeruch. Das Thein ist gleich dem Caffein zusammengesetzt aus 4 At. Kohlenstoff, 5 At. Wasserst., 2 At. Stickstoff und 1 At. Sauerstoff.

Mulder (Pogg. Ann. XLIII. S. 161) hat chinesischen und japanischen Thee untersucht. Das ätherische Öl, welches der Thee, jedoch nur in geringer Menge, enthält, ist der Träger des Geruchs und der giftigen Wirkungen des Thees. Es wird von heißem Wasser in Verbindung mit andern Stoffen ausgezogen, und je ärmer ein Thee ist, desto dünner kann der Aufguß seyn; das Öl ist aber nicht immer gleich löslich, was von den andern Bestandtheilen abhängt; ist es sehr löslich, so wird schon beim ersten Aufguß alles ausgezogen und der zweite enthält nichts mehr. Dem Thee wird übrigens in China der alkoholische oder wässerige Auszug anderer ätherisch-öliger Pflanzen beim Trocknen zugesetzt, deren ätherisches Öl im Thee zurückbleibt. Daß die getrockneten Theeblätter weit weniger ätherisches Öl

Digitized by Google

enthalten, als die frischen, ist klar. Das Theeöl ist leichter als Wasser, zitronengelb, erstarrt sehr leicht, riecht und schmeckt (jedoch ohne Zusammenziehung) sehr stark nach Thee, wirkt für sich betäubend, in Verbindung mit Gerbstoff diuretisch und diaphoretisch.

Calcaria. (1. B. S 464.)

Die Austreibung der Kohlensäure beim Brennen des kohlensauren Kalks soll, wie auch S. 464 1. Bd. erwähnt wurde, leichter erfolgen, wenn Wasserdämpfe über den bis zum Glühen erhitzten Kalk streichen. Nach Gay-Lussac ist die Wirkung des Wassers hierbei eine reine mechanische. Es bildet sich nämlich, wenn die Temperatur bis zur Zersetzung des kohlens. Kalks gediehen ist, eine Atmosphäre von Kohlensäure, welche auf die mit dem Kalk verbunden bleibende Säure drückt, so daß letztere zu ihrer Entbindung den Druck dieser Atmosphäre überwinden muß, was nur geschehen kann, wenn man die Temperatur noch mehr erhöht, oder wenn man die kohlensaure Atmosphäre beseitigt und einen luftleeren Raum herstellt, oder endlich, indem man diese Atmosphäre durch Wasserdampf oder irgend eine andere elastische Flüssigkeit, z. B. gewöhnliche Luft, ersetzt. Es ist jedoch zwischen der Temperatur, wobei sich der kohlensaure Kalk für sich schon zersetzt und derjenigen, wobei er mit Hülfe des Wasserdampfs zersetzt wird, kein großer Unterschied, und obschon der Wasserdampf allerdings das Brennen des Kalks begünstigt, so bleibt es doch zweifelhaft, ob er wirklich Vortheile darbieten kann. Da übrigens der Wasserdampf beim Brennen des Kalks blos eine mechanische Wirkung ausübt, gerade so wie die atmosphärische Luft, so kann er wohl keinen großen Vortheil vor dem gasförmigen Strome der Verbrennungsprodukte, welcher den Kalk im Ofen unaufhörlich durchstreicht, voraushaben. — Umgekehrt läßt sich die Zersetzung verzögern oder sogar ganz verhindern, wenn man um den kohlens. Kalk einen hinreichenden Druck von kohlensaurem Gase unterhält. Es kann daher, wie Hall gezeigt hat, auf diese Weise der kohlensaure Kalk bei einer sehr hohen Temperatur mit Hülfe des Drucks von kohlens. Gas in Fluß gebracht werden (s. 1. B. S. 99).

Wasserfreie Kalkerde verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit den Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure; erhitzt man dagegen die Kalkerde, so absorbirt sie die Dämpfe vollständig.

Schwefelwasserstoff-Schwefel-Calcium wird auf die Weise bereitet, daß man gebrannten Kalk mit Wasser löscht, bis er zu feinem Pulver zerfällt, dann das Hydrat in einem hohen Cylinderglas mit so viel Wasser verdünnt, daß ein dicklicher Brei entsteht, in welchen man hierauf langsam so lange Schwefelwasserstoffgas treten läßt, bis der Kalk damit gesättigt ist. Das Präparat muß in luftdicht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Dieses Schwefelsalz hat die Eigenschaft, das Haar in kurzer Zeit

Digitized by Google

zu zerstören; wird nämlich dasselbe (dem man durch Zusatz von einigen Tropfen eines wohlriechenden Öls den penetranten Geruch nach Schwefelwasserstoffgas benehmen kann), auf eine behaarte Stelle der Haut gestrichen, so gehen, wenn man nach ein paar Minuten den Brei wegschabt, die Haare von selbst aus, so daß sie mit einem hölzernen Messer weggestrichen werden können. Dieses Mittel ist, wie Böttger gezeigt hat, dem alten Rusma turcarum weit vorzuziehen, weil es keinen Arsenik in seiner Mischung enthält, wie das letztgenannte, das schon seit langer Zeit im Orient bei denjenigen Völkern im Gebrauch ist, die sich keiner Rasirmesser bedienen dürfen. Das Rusma Turcarum (Massa depilatoria) wird nach verschiedenen Vorschriften bereitet, wobei aber immer gelbes Schwefelarsenik und gebrannter Kalk nebst Wasser die Hauptsache ausmachen. Man erhält dasselbe nach folgender Vorschrift: 2 Unzen gebrannte Kalkerde, 2 Quintl. Auripigment und 3 Quintl. Weizenmehl werden mit heißem Wasser zu einem Brei gemacht, der lauwarm mittelst eines Pinsels aufgetragen wird. In dieser Mischung ist ein Gemenge von unauflöslichem arsenikſaurem Kalk und unauflöslichem Calcium-Sulfarsenit enthalten, und blos letzterem, nämlich dem Calcium-Sulfarsenit, kommt in dem Rusma Turcar. die Eigenschaft zu, die Haare von der Haut zu entfernen.

Ätzkalkerde und Chlorcalcium können Ursache einer Vergiftung werden; ist erstere vorhanden, so wird sich dieselbe leicht durch ihr Verhalten gegen Wasser, Reaktion auf geröthetes Lakmuspapier ꝛc. erkennen lassen. Chlorcalcium gibt sich durch den in seiner Lösung auf Zusatz von einem sauerkleesalz, am besten Kleesalz, entstehenden Niederschlag zu erkennen; der Niederschlag ist in freier Salzsäure und Salpetersäure auflöslich, nicht aber in Essigsäure. Soll der Kalk in einer mit organischen Stoffen gemengten Flüssigkeit nachgewiesen seyn, so sind die sich vorfindenden Körnchen sorgfaltig zu sammeln, vorher auf Arsenik zu prüfen und dann in Salzsäure aufzulösen; die neutrale Lösung ist dann weiter zu untersuchen. War die Vergiftung durch Chlorcalcium geschehen, so ist das Gift in der Magenflüssigkeit aufgelöst. Man sondert die festen von den flüssigen Stoffen, filtrirt und prüft mit einer Auflösung von Sauerkleesalz, wodurch sauerkleesaurer Kalk gefällt wird, den man sammelt und glüht, wobei er sich in kohlensaure oder auch, wenn die Hitze anhaltend wirkt, in kaustische Kalkerde verwandelt, welche man in Salzsäure auflöst und durch Reagentien die Kalkerde nachweist.

Strontianerde (1. B. S. 472).

Darstellung der salpetersauren Strontianerde nach Otto (Ann. d. Ph. B. 26. S. 92). 3 Theile pulverisirter Cölestin wird mit 1 Th. Kohlenpulver gemengt, dazu so viel Stärkekleister gegeben, daß eine plastische Masse entsteht, aus welcher man 1—1½ Zoll dicke und 5—6 Zoll lange Cylinder formt. Diese werden in Papier gewickelt, getrocknet und

Digitized by Google

dann mit Kohlen im Windofen geschichtet. Sind die Kohlen im starken Glühen, so wird der Zutritt der Luft durch Verschließen des Thürchens und Bedecken der Öffnung gemäßigt. Zur möglichst vollständigen Zersetzung ist mehr eine etwas anhaltende als sehr große Hitze erforderlich. Das erhaltene Schwefelstrontium wird in kochendes Wasser gebracht und durch kohlensaures Natrum in kohlensaure Strontianerde umgewandelt, diese dann mit Salpetersäure behandelt. Am wohlfeilsten erhält man das Schwefelstrontium, wenn man das Gemisch von Cölestin und Kohle (im Tiegel) in einen Töpfer- oder Ziegelofen gibt, wo die Zersetzung erfolgt.

Die salpetersaure Strontianerde findet ihre Hauptanwendung zur Darstellung von Rothfeuer bei Theatern, wozu sie mit chlorsaurem Kali, Kohlenpulver und gewaschenen Schwefelblumen vermengt wird. Die salpetersaure Strontianerde muß hierzu scharf getrocknet, dann gestoßen und durch ein mäßig feines Sieb geschlagen werden; das chlorsaure Kali wird im Porcellanmörser, mit Alkohol befeuchtet, zerrieben, durch dasselbe Sieb geschlagen und zum vollständigen Austrocknen auf Papier gelegt. Man mengt nun auf einem geräumigen Tische an der einen Seite desselben den salpeters. Strontian mit dem chlorsauren Kalke mittelst der Hände so innig als möglich; an einer anderen Seite des Tisches mengt man dann das Kohlenpulver mit den Schwefelblumen und siebt das Gemenge, wie auch das vorige, durch ein Sieb. Beide Gemenge lassen sich nun leicht mit den Händen innig mischen. Ein Zusatz von Schwefelantimon ist unnöthig. Übrigens ist zur Erzielung eines allen Anforderungen genügenden Präparats durchaus nothwendig, die Zertheilung der Ingredienzien nur bis zu einem bestimmten Punkt zu treiben; das beste Gemeng wird völlig unbrauchbar und läßt sich nicht oder kaum entzünden, wenn man es sehr fein zerreibt. Beim Abbrennen darf auch die Mischung nicht auf einen Haufen geschüttet werden, sondern man muß sie am besten in einer Blechrinne zu einem Streifen ausbreiten, wenn man eine recht dunkelrothe Färbung wünscht. Wird nämlich die Hitze beim Abbrennen sehr bedeutend, was immer der Fall ist, wenn sehr große Mengen auf einmal brennen, so erscheint die Flamme fast weiß. Nach Anthon (Rep. 9. S. 252) kann man sich auch zu dem rothen Feuer statt des Strontiansalpeters zuweilen des kohlensauren Kalkes und der natürlich vorkommenden schwefelsauren Strontianerde (Cölestin) bedienen und zwar nach folgenden Vorschriften: I.) 3 Cölestin, 2 Schwefel, 5 chlorsaures Kali oder II.) 3 kohlensaure Kalkerde, 2 Schwefel, 6—8 chlorsaures Kali. Zu dem hellgrünen Feuer bedient man sich in neuerer Zeit des chlorsauren Baryts; statt desselben dient aber auch der weit wohlfeilere salpetersaure Baryt. Dergleichen Mischungen sind folgende: 60 salpetersaure Baryterde, 14 Schwefel, 40 chlorsaures Kali; oder 83 Barytsalpeter, 10 chlorsaures Kali, 6 Kohle; oder 6 Barytsalpeter, 1 Schwefel, 2 chlorsaures Kali, ½ Kohle.

Digitized by Google

Carbo. (1. B. S. 474.)

Verflüchtigung der Kohle. Laurent hat durch Verſuche gefunden, daß ſich Kohle bei ſehr hoher Temperatur in Dampf verwandelt.

Über die entfärbende Kraft der thieriſchen Kohle hat Bartenſtein neue Verſuche angeſtellt (B. Rep. 14. B. S. 183), aus denen ſich ergibt, daß reines Beinſchwarz ſchon durch die mehr oder weniger tiefere Farbe auf die mehr oder weniger entfärbende Kraft deſſelben ſchließen läßt; ferner daß der mehr oder weniger fein pulveriſirte Zuſtand dieſe Kraft vermehrt oder verringert; daß ferner ein ganz grob gekörntes gutes Beinſchwarz doch noch viel mehr wirkt, als eine fein gepulverte Holzkohle, und daher da, wo der im Beinſchwarz enthaltene kohlenſaure und phosphorſaure Kalk nicht nachtheilig iſt, thieriſche Kohle der Holzkohle vorzuziehen ſey, und daß die Behandlung in der Siedhitze in manchen Fällen gegen die kalte vorzunehmen ſey, da bei derſelben ⅓ Kohle erſpart wird.

Graphit. Ein ſehr reiner Graphit iſt nach Fuchs (ſ. Journ. für prakt. Ch. 7. B. S. 353) derjenige, der ſich zu Wunſiedel in Oberfranken findet; er hinterläßt nach dem Verbrennen unter der Muffel nicht mehr als 0,33 PC. Aſche, die nur geringe Spuren Eiſenoxyd enthält. Das Eiſen iſt aber, wie ſchon Scheele fand, kein weſentlicher Beſtandtheil des Graphits, ſondern blos als Gemengtheil deſſelben anzuſehen; es befindet ſich auch darin nicht als Metall, ſondern im oxydirten Zuſtande. Der Graphit erleidet auch, wie Karſten zeigte, keine weſentliche Veränderung, wenn ihm das Eiſen durch Salzſäure entzogen wird. So iſt auch die zeitherige Meinung, daß der Graphit kryſtalliſiren könne, unrichtig, und die Stücke, welche für kryſtalliſirten Graphit ausgegeben wurden, waren nichts anders als Schwefelmolybdän. Übrigens ſucht Fuchs (am angef. Ort) zu zeigen, daß Graphit und Kohle höchſt wahrſcheinlich Eins und beide amorpher Kohlenſtoff ſind; darin liegt denn auch der Grund der phyſikaliſchen Verſchiedenheit beider vom Demant, welcher kryſtalliſirter Kohlenſtoff iſt. Zwiſchen der Kohle und dem Graphit findet zwar einiger Unterſchied ſtatt, allein er berührt nicht ihre weſentlichen Eigenſchaften, ſondern bezieht ſich hauptſächlich nur auf die Aggregation und Cohärenz der Theile, worin auch die Kohlen ſelbſt ſehr merklich von einander abweichen, und hat wahrſcheinlich ſeinen Grund in der verſchiedenen Entſtehungsart beider Körper. Was den Graphit vorzüglich von den vegetabiliſchen Kohlen unterſcheidet, iſt die Mildigkeit und Fettigkeit beim Anfühlen; auch hat er eine etwas lichtere Farbe als die meiſten Kohlen. Dieſes rührt ohne Zweifel blos von der außerordentlichen Feinheit ſeiner Maſſe her; denn wenn man eine ſchwammige Kohle, wie die des gereinigten Korks iſt, nachdem ſie ſtark ausgeglüht worden, unter Waſſer feinreibt und dann ſtark preßt, ſo kommt ſie in der genannten Eigenſchaft dem Graphit ſehr nahe, und der feine Rahm, der ſich beim Reiben bildet, gleicht ihm hinſichtlich des Glanzes und der Farbe vollkommen. Daraus läßt ſich ſchließen, daß der Graphit aus höchſt feinen Theilen beſteht, die nicht wie bei der Kohle

Digitized by Google

des Holzes und der vor der Verkohlung schmelzenden Körper durch Cohäsion, sondern blos durch Adhäsion vereinigt sind, in der Art, wie die Theile des Thons, der bekanntlich auch um so milder und fetter ist, je feiner seine Theile sind, auch erdigen Bruch hat und erst durch Reiben Glanz bekommt. Könnte der reine Graphit oder eine andere reine Kohle zum Krystallisiren gebracht werden, so wäre die Kunst Demant zu machen erfunden. Hierzu ist aber wenig Hoffnung vorhanden, indem der Kohlenstoff nur eine geringe Neigung zum Krystallisiren haben muß, so daß, wenn wir auch die Kohle schmelzen könnten, es doch noch zweifelhaft wäre, ob sie beim Erstarren Krystallform annehmen oder nicht, vielmehr wieder als Kohle oder Graphit erscheinen würde. Hätte der Kohlenstoff nur einiges Streben zur regelmäßigen Gestaltung, so würde er doch zuweilen beim Austritt aus seinen Verbindungen, wenn auch nicht in deutlichen Krystallen, doch als krystallinisches Pulver sich zeigen und nicht amorph zum Vorschein kommen. Hätte überhaupt der Kohlenstoff größere Neigung zum Krystallisiren, so müßte die ganze organische Natur, von welcher er das Fundament ausmacht, allmählich untergehen, er würde sich nämlich kraft dieser Neigung, von den volatilen Stoffen, womit er darin verbunden ist, losmachen, um seine eigentliche Gestalt anzunehmen, und durch die Krystallisationskraft gefesselt, als Demant, den organischen Körpern völlig unzugänglich seyn, und nicht wieder in das belebte Naturreich zurückkehren können.

Der Kohlenstoff liefert in seinen zwei Zuständen ein höchst interessantes Beispiel von Verschiedenheit der nämlichen Substanz, wenn sie amorph und krystallisirt erscheint. Besonders auffallend ist, daß der amorphe Kohlenstoff alle Eigenschaften, wodurch sich die Metalle auszeichnen, besitzt, und in so fern den Metallen beigezählt zu werden verdient, wenn nicht der Demant die Ausschließung davon verlangte, der jedenfalls den Nichtmetallen beigesellt werden muß, und dem auch die Kohle folgen muß, indem der nämliche Stoff nicht zugleich in zwei Klassen zu stehen kommen kann.

Fuchs unterscheidet bei festen Körpern zwei Zustände, den krystallinischen und amorphen; diese Unterscheidung gründet sich auf eigenthümliche physische Eigenschaften, durch welche ein jeder dieser Zustände charakterisirt wird. — Derselbe Körper kann in diesen beiden Zuständen auftreten und bildet dann zwei verschiedene Körper, ja muß sie bilden, aus dem Grunde, weil gewisse Eigenschaften unzertrennlich an die Krystallisation gebunden sind, und nicht vorhanden sind oder modifizirt werden, wenn die Krystallisation aufhört. Die Kieselerde bildet z. B. zwei Körper, Quarz und Opal, und dieser ist von jenem darum verschieden, weil er amorph ist. Nach Berzelius (Jahresbericht 14 S. 184 und 17 S. 57) ist diese Ansicht dieselbe, welche wir uns von den verschiedenen isomerischen Körpern machen; Fuchs betrachtet die Form als Ursache, Berzelius hält es aber für wahrscheinlicher, daß die Verschiedenheit der Form eben so wohl eine Folge von einer der Materie inwohnenden Ursache sey, wie die Ungleichheiten in ihren übrigen chemischen Verhältnissen.

Digitized by Google

Kohlenwasserstoff. Befolgt man zur Darstellung des ölbildenden Gases das im 1. B. S. 490 angegebene Verhältniß von 4 Theilen Vitriolöl und 1 Th. Alkohol, so steigt die Mischung sehr bald über, während eine Mischung von 6 Theilen Vitriolöl und 1 Th. Alkohol sich beim Erhitzen sehr bald in eine schwammige, schwarze, gelatinöse Masse verwandelt, welche, ohne zu steigen, eine große Menge ölbildendes Gas, aber stets begleitet von schwefliger Säure (welche sich auch bei Befolgung des frühern Verhältnisses der Schwefelsäure zum Alkohol mitentwickelt), liefert. Das ölbildende Gas ist nach Dumas als aus 4 Kohlenstoff und 8 Wasserst. bestehend anzusehen.

Die Produkte der trocknen Destillation liefern nach Heß (Pogg. Ann. 38. S. 378) eine große Mannigfaltigkeit von Verbindungen, welche alle aus Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniß = 1:2 zusammengesetzt sind (s. 1. B. S. 491). Sie zerfallen aber sämmtlich in 2 Reihen; die der einen, passiven, zeigen zu Schwefelsäure keine Verwandtschaft, während sich die der andern, der aktiven Reihe begierig mit derselben verbinden. Zur ersten gehören: Paraffin, Steinöl, wahrscheinlich Eupion und das ölbildende Gas, zur 2ten eine von Heß untersuchte Flüssigkeit und Faraday's gasförmiger Kohlenwasserstoff, vielleicht auch Reichenbach's Kapnomor. Letztere Reihe gibt mit Schwefelsäure und Kali Doppelsalze. Der Grad der Temperatur bedingt die Verschiedenheit des sich bildenden Kohlenwasserstoffs; in einer nicht zu hohen nämlich bildet sich die erste Reihe, in einer höhern die zweite; die Glieder der ersten scheinen jedoch durch Erhöhung der Temperatur in jene der zweiten übergehen zu können.

Einen Kohlenwasserstoff, aus 32 Kohlenst. und 64 Wasserstoff bestehend, erhielt Dumas durch Destillation des Äthals (s. 2. B. S. 153) mit wasserfreier Phosphorsäure als eine farblose, ölige Flüssigkeit. Es gehören ferner zu dieser Classe von Körpern das Methylen (2. B. S. 277), das Formyl, so wie der im 1. B. S. 842 beschriebene, von Davy entdeckte Kohlenwasserstoff. Ganz neulich hat Laurent (s. Pharm. C. B. 1838 S. 58) ebenfalls 2 neue Kohlenwasserstoffe entdeckt, die sich in flüssiger Form darstellen und den Namen Chrysen und Idrialin erhalten haben.

Cinchonium et Chinium (1. B. S. 492).

Henry wendet seine zur Darstellung der Alkaloide beschriebene Methode (s. 2. B. S. 621) auch auf die Bereitung der Chinabasen an, indem er die säuerliche alkoholische Abkochung der Chinarinde mit Bleioxydhydrat behandelt, den Destillationsrückstand der klaren Flüssigkeit mit Essigsäure sättigt und die verdünnte Flüssigkeit mit Gerbstofflösung präcipitirt. Auch aus den gelben Mutterlaugen des schwefelsauren Alkaloids läßt sich durch Gerbstoff alles Chinin und Cinchonin erhalten, welches durch die Gegenwart der gelben Substanz am Krystallisiren gehindert wurde.

André (Journal d. Pharmac. Mars. 1836 S. 127) betrachtet die Alkaloide als harzsaure Ammoniaksalze. In dem neutralen (basischen) schwe-

Digitized by Google

felsauren Chinin sey nur ein Theil des Ammoniaks durch Schwefelsäure gesättigt und das Harz werde durch das überschüssige Ammoniak aufgelöst erhalten. Löst man das schwefelsaure Chinin in Wasser, dem man etwas weniges Schwefelsäure zugesetzt hat, so entzieht ihm die Säure das Ammoniak und das Harz scheidet sich opalisirend aus, wird aber durch Zusatz von noch mehr Säure wieder aufgelöst, daher das saure schwefelsaure Chinin sich völlig hell in Wasser löst.

Chlor und Chinin. Die Einwirkung, welche Chlor auf das Chinin hervorbringt, ist sehr verschieden, je nachdem das Chlor als Gas oder als Chlorwasser mit dem Alkaloid in Wechselwirkung tritt, und je nachdem noch andere Umstände einwirken. Nach der Art der Einwirkung sind auch die Produkte der Reaktion verschieden. Pelletier leitete Chlorgas in Wasser, in dem Chininpulver suspendirt war, und die Flüssigkeit, welche das Chinin schnell auflöste, färbte sich rosenroth, violettroth, dunkelroth, zuletzt schied sich, wenn das Einströmen des Gases fortdauerte, eine zähe, röthliche, an der Luft spröde werdende Substanz aus. Setzt man nachher zu der sauren Flüssigkeit Ammoniak, so fallen gelbe Flocken nieder. Auch wenn man auf schwefelsaures in Wasser zertheiltes Chinin Chlor wirken läßt, entsteht bald eine Auflösung, welche erst gelb, dann roth, endlich grün wird und nun graulichte Flocken ausscheidet. Unterbricht man die Reaktion, wenn die Flüssigkeit roth gefärbt erscheint, so fällt Ammoniak eine ganz ähnliche harzige Substanz, wie die oben erwähnte.

Wird Chinin in Chlorwasser aufgelöst, so bleibt die Auflösung völlig klar und erst durch Zusatz von Ammoniak entsteht, je nach der Menge des Chlorwassers, entweder ein grünlicher Niederschlag und eine grünliche Auflösung, oder eine dunkelsmaragdgrüne Auflösung. — Der grüne Niederschlag, welchen Brandes (s. Arch. 15. S. 261) Dalleiochin genannt hat, ist ein eigenthümlicher Körper, in dessen Zusammensetzung kein Chlor eingeht, der aber relativ mehr Stickstoff enthält, als das Chinin. — Die grüne von dem Dalleiochin abfiltrirte Auflösung verwandelt sich durch Sauerstoff-Aufnahme in zwei andere Körper, Rusiochin und Melanochin, die beide ebenfalls mehr Stickstoff enthalten, als das Chinin; das Chlor geht auch in die Zusammensetzung dieser Körper nicht ein. — Das Ammoniak ist zu dieser Reaktion wesentlich, und die Vermehrung des Stickstoffs in den durch die Reaktion entstehenden Körpern wird durch dasselbe geliefert, mittelst der Einwirkung von Chlor. Es werden dabei von 2 At. Chinin 1 At. Stickstoff, und die Elemente von 10 Atomen Wasser aufgenommen. Die Substanz, welche in der Auflösung bleibt, enthält mehr Stickstoff als das Dalleiochin, welches auch nur bei einem bestimmten Verhältniß von Chlorwasser entsteht; wird aber letzteres vermehrt, so bildet sich nur die auflösliche grüne Materie, die durch fernere Aufnahme von Sauerstoff in die vorhin erwähnten 2 andern Körper übergeführt wird.

Jod und Chinaalkaloide. Werden Chinin und Cinchonin mit der Hälfte ihres Gewichts Jod zusammengerieben, so verbinden sie sich nach Pe-

Digitized by Google

letter unmittelbar damit zu krystallinischen Verbindungen. Die jodwasserstoffsauren Chinaalkaloide lassen sich leicht direct darstellen und krystallisiren ebenfalls. Jodsaures Chinin und jodsaures Cinchonin sind in Wasser lösliche Salze.

Eisenblausaures Chinin (s. 1. B. S. 506) stellt Geisler auf folgende Weise dar: Man löst 1 Th. schwefelsaures Chinin in 24 Th. mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuerten dest. Wassers, fällt die Lösung vollkommen durch Blutlaugensalzlösung, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit kaltem dest. Wasser aus und löst ihn in Alkohol auf, wobei ziemlich viel einer grünlichen, später blau werdenden Substanz ungelöst bleibt. Aus der filtrirten Lösung läßt man durch langsames Verdunsten des Alkohols das reine eisenblausaure Chinin anschießen, was ziemlich lange dauert. Nach Abfiltriren des Chininsalzes trübt sich die Flüssigkeit nach längerer Zeit durch Ausscheidung einer Eisenoxydverbindung (s. Archiv d. Pharm. 8. S. 68).

Chlor (1. B. S. 512).

Verhalten der Metalle in Chlorgas (1. B. S. 514). Böttger (s. Pogg. Ann. 43. S. 659) hat viele compakte Metalle unter glänzenden Erscheinungen im Chlorgas zum Verbrennen gebracht, dadurch, daß er sich unächten Blattgoldes auf ähnliche Art als Vermittler bediente, wie man sich des Feuerschwamms bei Verbrennung einer Stahlfeder in Sauerstoffgas bedient. Man muß aber mehr oder weniger feine, spiralförmig gewundene Drähte hierzu anwenden, die man an dem untern Ende mit ein wenig unächtem Blattgold locker umgibt, auf welche Weise selbst solche Metalle, die sonst kaum im Chlorgas zum Glühen kommen, unter dem schönsten Funkensprühen zu Chloriden verbrennen. Dagegen ist die Pulverform des Metalls hierzu im Allgemeinen ungünstig, da sich viele in dieser Gestalt leicht oberflächlich oxydiren. Ausgezeichnet ist das Verbrennen eines Drahts von Neusilber (Argentan), welcher, bei gewöhnlicher Temperatur in ein mit trocknem Chlor gefülltes Glas eingesenkt, augenblicklich ins Glühen kommt; das Blattgold entzündet sich zuerst und leitet auf diese Weise die Verbindung des Chlors mit dem Neusilber ein, der Draht geräth ins Weißglühen, das gebildete, im glühenden Fluß befindliche Chlormetall tropft ab, und zerspringt, den Boden der Flasche berührend, unter dem schönsten Lichtglanze.

Flüssiges Chlor kann nach Biecoeud auch aus Chlorhydrat erhalten werden, nach seinem im Journ. f. pr. Ch. XV. S. 440 angegebenen Verfahren. Das einmal vom Wasser getrennte tropfbare Chlor bleibt bei gewöhnlicher Temperatur stets unter demselben abgesondert als gelbe leichtflüssige Tropfen liegen, und nur bei 0° oder darunter vereinigt sich der kleinste Theil wieder mit Wasser zu Chlorhydrat, welches in Krystallen anschießt und das noch übrige Chlor vom Wasser abschließt.

Das officinelle Chlorwasser wird am besten in gelben Gläsern aufbewahrt. Das in einem gelben Glase befindliche Chlorwasser war nach 14

Digitized by Google

Tagen noch unverändert, während die gleiche Menge, in einem weißen Glas aufbewahrt, schon nach 14 Tagen wasserhell geworden war und jetzt nur Salzsäure enthielt.

Mit den trocknen Chloralalkalimetallen verbindet sich die dampfförmige wasserfreie Schwefelsäure zu nicht rauchenden Verbindungen. Sie werden aber durch wenige Tropfen Wasser unter heftiger Chlorwasserstoffsäuregas zersetzt, welches letztere bei mehr vorhandenem Wasser sich darin auflöst.

Baryta muriatica (1. B. S. 539). Zur Darstellung dieses Salzes gibt Anthon (Repert. IX. S. 327) folgende Vorschrift: Man mische 10 Theile pulverisirten Schwerspath mit 5 Th. kohlensaurem Kali und 2 Th. Kohlenpulver recht gleichförmig, fülle damit einen Schmelztiegel ganz an, und setze denselben so lange einer starken Rothglühhitze aus, bis die Mischung zusammengeschmolzen ist. Die geschmolzene Masse schöpft man mit einem eisernen Löffel aus dem Tiegel und füllt denselben wieder mit frischer Mischung, und fährt auf diese Weise fort, so lange noch gemischte rohe Stoffe vorhanden sind, oder der Tiegel aushält. Die geschmolzene rothbraun erscheinende Masse wird, vorher verkleinert, mit Wasser ausgekocht und der im Wasser unauflösliche Rückstand mit Salzsäure behandelt. Die das Schwefelkalium erhaltende Lauge kann zur Darstellung von Schwefelmilch verwendet werden.

Das von der Pr. Pharmac. zur Darstellung des Chlorbaryums angegebene Verfahren (1. B. S. 540) läßt sich, wenn man mit größeren Mengen arbeitet, nach Önicke (Pharm. Centr. Bl. 1838 S. 159) dadurch vereinfachen, daß man von der zur Zersetzung einer gewissen Quantität Schwefelbaryums erforderlichen Menge Salzsäure etwa $\frac{2}{3}$ Theile nimmt, diese mit so viel Wasser verdünnt, daß auf 1 Pfund anzuwendenden Schwefelbaryums 1½ Quart kommt und nun nach und nach das Schwefelbaryum in diese Mischung schüttet. Die Zersetzung geschieht vollständig und die Flüssigkeit erwärmt sich stark. Man fährt mit dem Zusetzen des Schwefelbaryums fort, bis ein geringer Überschuß in der Flüssigkeit ist, was sehr leicht dadurch erkannt wird, daß diese eine gelbe Farbe annimmt. Hierdurch wird das im Schwefelbaryum enthaltene Eisen als unauflösliches Schwefeleisen erhalten, was beim Abfiltriren zurückbleibt. Hätte man einen zu großen Überschuß von Schwefelbaryum zugesetzt, so gießt man von dem bei Seite gestellten Achtel der Salzsäure zu, bis die Flüssigkeit nur zitronengelb erscheint. Hatte man zu viel Salzsäure zugesetzt, daran kenntlich, daß die Flüssigkeit farblos erscheint, so hilft man dem durch einen geringen Zusatz von Schwefelbaryum oder kaustischem Ammoniak ab. Man läßt einige Augenblicke absetzen und filtrirt dann. Nach dem Erkalten erhält man sogleich schön farblose Krystalle, die vollkommen eisenfrei sind.

Digitized by Google

So lange das Chlorbaryum in einem Tiegel nur geglüht, nicht geschmolzen wird, löst es sich zur neutralen Flüssigkeit in Wasser auf, ist es aber geschmolzen, so reagirt seine Auflösung auch alkalisch.

Calcaria muriatica (1. B. S. 544). Erhitzt man dieses Salz in einem Platintiegel ½ Stunde lang bei einer Temperatur, wo es so eben anfängt, sich in weißen Nadeln zu verflüchtigen, so gibt es eine Masse, die sich nicht mehr ganz klar und zu einer stark alkalischen Flüssigkeit löst. Befeuchtet man diese Masse mit etwas Wasser und schmilzt neuerdings, dieses einigemale wiederholend, so erhält man eine braungelbe, stark alkalische Masse, die beim Auflösen einen starken Rückstand läßt. Der Platintiegel wird dabei durch die gebildete Kalkerde stark angegriffen.

Argentum muriaticum (1. B. S. 543). **Bolle** (Archiv d. Ph. 14. S. 277) erhielt durch Auflösen von Blattsilber in reiner Salzsäure von 1,100—1,200 sp. G. eine Flüssigkeit von grasgrüner Farbe, die sich beim Hindurchleiten von Chlorgas nicht veränderte, beim Verdunsten in spießigen Krystallen anschoß, und bei Verdünnung mit Wasser einen weißen Niederschlag absetzte. — Von heißer Salmiaklösung wird das Chlorsilber aufgelöst. — Durch Salpetersäure wird die Zersetzung des Chlorsilbers am Lichte bedeutend aufgehalten. Die Färbung desselben am Lichte geschieht nämlich dadurch, daß die Verwandtschaft des Chlors zum Silber geschwächt wird zu Gunsten der Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff; Silber und Chlor werden frei, letzteres zersetzt das Wasser, bildet Salzsäure und der Sauerstoff des Wassers entweicht. Trifft nun die gebildete Salzsäure mit Salpetersäure zusammen, so entsteht wieder Chlor, welches das reduzirte Silber wieder in Chlorsilber verwandelt.

Aurum muriaticum (1. B. S. 550). Das Chlorgold besitzt giftige Eigenschaften, kann daher Gegenstand einer gerichtlich-chemischen Untersuchung werden. Die Farbe desselben, die leichte Löslichkeit, auch wohl die violette Farbe, welche die Auflösung der Haut mittheilt, sind auffallende Erscheinungen. Das Verhalten der Goldauflösung zu den Alkalien, Eisenvitriol u. s. w. ist bereits beim Artikel Chlorgold im 1. B. (S. 351) angegeben worden. Ist das Gold aber in mit organischen, nicht flüchtigen Substanzen enthaltenden Flüssigkeiten oder Massen, wie z. B. in den Kontentis des Magens enthalten, so wird es meistens sehr rasch zersetzt, so daß es die Reagentien nicht mehr nachweisen können. Man muß daher diese Verbindungen durch Königswasser auflösen, die Flüssigkeit mit einer Auflösung des Eisenvitriols erwärmen, den gebildeten Niederschlag sammeln und ihn vor dem Löthrohr zu einem Goldkorn schmelzen.

Cuprum muriaticum (1. B. S. 554). Das **Kupferchlorid-Ammoniak, Kupfersalmiak** (Flores salis ammoniaci venerei), welches jetzt wieder in Gebrauch kommt, wird nach **Cap** und **Henry** (Repert. 14 S. 47) auf die Weise erhalten, daß man einen Theil Kupferoxyd (gleichviel ob Hydrat oder wasserfrei) in der hinlänglichen Menge Salzsäure, die mit der Gewichtshälfte Wasser verdünnt ist, auflöst, der Auflösung so viel

Digitized by Google

flüssiges Ammoniak zusetzt, bis der gebildete Niederschlag wieder aufgelöst ist, und die himmelblaue Flüssigkeit bei gelinder Wärme im Sandbade abdampft. Geht die Abkühlung sehr langsam und ruhig von statten, so krystallisirt das Salz in schönen blauen, bisweilen grünlichblauen Octaedern. Man trocknet es zwischen weißem Fließpapier an der Luft, und bewahrt es in einem sehr trocknen Glas auf. Das Kupferchloridammoniak besitzt einen kupferig unangenehmen Geschmack; Alkohol löst es vollkommen, Wasser nur zum Theil, letztere Auflösung trübt sich nach und nach, einen reichlichen Bodensatz bildend, und die jetzt sauer gewordene Flüssigkeit hat eine grünliche Farbe angenommen. Der getrocknete Niederschlag ist grün und scheint basisches Kupferchlorid zu seyn. In gelinder Wärme verliert der Kupfersalmiak sein Wasser, eine grünliche Farbe annehmend, die durch Befeuchten des Salzes mit Wasser wieder in blau zurückgeht. In einer Retorte stärker erhitzt, entwickelt es saure Dämpfe, erlangt eine bräunlichgelbe Farbe, wird strahlig krystallinisch und unter den verflüchtigten Produkten befindet sich auch ein weißer Sublimat von Salmiak, der mit Spuren von Kupferchlorid verunreinigt ist. Der Kupfersalmiak ist aus gleichen Atomen Kupferchlorid, Salmiak und Wasser zusammengesetzt.

Ferrum muriaticum (1. B. S. 555). Der Liq. ferri muriat. oxydat. (1. B. S. 561) wird, nach der Pr. Pharm. bereitet, stets schwefelsäurehaltig seyn, denn selbst stark geglühter Colcothar entwickelt, wie **Jahn** (Ann. d. Ph. 28 S. 99) gezeigt hat, wenn man ihn in einem Luftstrome erhitzt, noch lange Dämpfe von Schwefelsäure; haben diese aufgehört, so kann man durch Kochen mit Wasser immer noch Schwefelsäure (der nur wenig Eisenoxyd folgt) ausziehen — und zieht Wasser keine Schwefelsäure mehr aus, so läßt sich in der salzsauren Lösung doch noch welche nachweisen. Es ist daher der nach der Pr. Pharm. bereitete Liquor nicht zu verwerfen, wenn er auch bei der Prüfung mit Barytsalzen etwas Schwefelsäure zu erkennen gibt.

Tinctura nervina Bestuchefii (Spirit. sulph. aeth. mart. s. 1. B. S. 565). Die Originalvorschrift zu diesem Arzneimittel, die **Model** bekannt gemacht hat, besteht darin, daß man das aus einem Gemenge von Schwefelkieß oder Roßschwefel und Queckſilberſublimat auf eine weitläuftige Weise bereitete sublimirte Eisenchlorid (s. **Dörff.** Apothekerb. 2. Ab. S. 1872) an der Luft zerfließen läßt, dann auf 3 Drachmen des so erhaltenen braunrothen Liquors, 12 Unzen Alkohol von Franzbranntwein gießt, das Gemische bei öfterem Umschütteln einige Tage an einem kalten Orte stehen läßt, wobei es mit einer gelbrothen Farbe einen ätherartigen Geruch annimmt und jetzt die merkwürdige Eigenschaft besitzt, daß es, in verschlossenen Gefäßen dem Sonnenlicht ausgesetzt, ohne einen Niederschlag zu bilden, völlig farblos wird. Dieses Bleichen der Tinktur gehört eben so zum Proceß, als daß man den nun weißen Liquor, um ihm den Zutritt der Luft zu verschaffen, im Schatten auf eine Zeit öffnet, oder von einem Glas ins andere gießt, wodurch er wieder die schön goldgelbe Farbe annimmt, die ihm den Namen Goldtinktur verschaffte. **Klaproth** änderte obige Vorschrift dahin ab, daß er das zer-

Digitized by Google

floſſene Eiſenchlorid mit Äther behandelte und die Auflöſung, wie S. 563 1. B. angegeben worden, weiter behandelte. Andere Chemiker änderten Klaproth's Vorſchrift hinſichtlich des Verhältniſſes der Eiſenauflöſung zum Äther noch mannichfaltig ab und bedienten ſich bald des auf naſſem Wege bereiteten, bald des ſublimirten Eiſenchlorids, hielten es öfters auch nicht einmal für nothwendig, die Tinktur dem Sonnenlichte auszuſetzen. Klaproth rechtfertigte den Zuſatz von Äther dadurch, daß man ſo eine kräftigere Tinktur erhalte, allein es fragt ſich noch ſehr, ob durch den Äther die Wirkung des Mittels nicht verändert wird. Der Alkohol iſt ſchon allein hinreichend, im Sonnenlicht die Chlorid-Verbindung in Chlorür umzuwandeln, und die nach der Original-Vorſchrift bereitete Beſtucheffiſche Tinktur enthielt wohl nur eine Äther-Art, den Salzäther, dagegen die nach den neuern Angaben dargeſtellte Tinktur außer jenem auch noch Schwefeläther, und öfters auch Salpeteräther enthalten wird.

Neuere Unterſuchungen über die Beſtucheff. Tinktur hat Kerner (ſ. Annal. d. Pharm. 29. S. 68) bekannt gemacht. Bei einer Auflöſung von 1 Unze ſalpeterſäurefreien Eiſenchlorids in 4 Unzen Schwefeläther ſchieden ſich 76 Gran baſiſches Eiſenſalz aus, und die mit 2 Unzen Alkohol verdünnte Tinktur gab beim Ausſetzen ans Sonnenlicht, unter Entfärbung, über 4 Drachmen kryſtalliſirtes Eiſenchlorür, das ſich am Boden des Glaſes ablagerte. Von den aufgelöſten 404 Eiſenchlorid mußten demnach 161,72 Chlor freigeworden ſeyn, von dem ein Theil ſich mit einem Theil Waſſerſtoffs des Ätheralkohols zu Salzſäure, ein anderer Theil mit dem Ätherin des Ätheralkohols verbunden hatte, indem die gebleichte Tinktur nicht nur ſtark ſauer reagirte (die Salzſäure wurde noch beſonders nachgewieſen), ſondern ſich auch die Gegenwart des Salzäthers durch den Geruch, beſonders in einem von der Tinktur abdeſtillirten Antheil, zu erkennen gab. Auſſer dieſen Produkten hatte ſich auch noch eine harzähnliche ſchwarzbraune, leicht in Äther, nicht in Waſſer, Alkohol und Terpentinöl lösliche Materie im Laufe der Behandlung in der Tinktur gebildet. Eine von Kerner mit der Beſtucheffiſchen Tinktur angeſtellte Analyſe zeigte in der Unze 14¼ Eiſenoxyd (was 11,33 Eiſenchlorür und 9,22 Eiſenchlorid entſpricht) an. — Eine Auflöſung von 1 Theil Eiſenchlorid in 4 Th. Äther wurde im Sonnenlicht, unter Abſcheidung von Eiſenchlorür, ziemlich ſchnell entfärbt, die hellgewordene Tinktur enthielt die eben erwähnte harzähnliche Materie in größerer Menge als die Löſung des Eiſenſalzes in Ätheralkohol, aber kein Eiſen aufgelöſt, was leicht erklärlich iſt, da das Eiſenchlorür in Äther gar nicht, in Ätheralkohol ziemlich ſchwer, in Alkohol aber leicht auflöslich iſt. In einer Auflöſung von 1 Theil Eiſenchlorid in 4 Theilen Alkohol reduzirte ſich das Eiſenchlorid bedeutend ſchwieriger, als mit Äther und Ätherweingeiſt, die Flüſſigkeit wurde auch durch langes Stehen an dem Sonnenlicht nicht ganz entfärbt, ſondern erhielt nur eine lichtblaue Farbe, gleich einer verdünnten Kupferauflöſung, das gebildete Chlorür blieb gelöſt, es war keine Spur von Kryſtalliſation wahrzunehmen, ſondern nur ein höchſt unbedeutender ſchwarzer pulveriger

Digitized by Google

Bodensatz im Glase bemerkbar. Bei der Abdampfung dieser Tinktur und Wiederlösen des Rückstandes in Wasser war die vorerwähnte harzige Materie nicht zu erkennen, daher der Alkohol eine andere Zersetzung als der Äther erlitten haben mußte. — Dieses Resultat weicht in so fern von der Angabe Model's (s. oben) ab, als die nach der Originalvorschrift bereitete Tinktur durch das Sonnenlicht ganz entfärbt werden soll. —

Wenn das auf nassem Wege, durch Auflösen des Eisens in Königswasser, dargestellte Eisenchlorid salpetersaures Eisen beigemengt enthält, so nimmt die damit dargestellte Bestucheffische Tinktur am Sonnenlichte, wie Jahn (s. Ann. d. Ph. XIX. S. 326) aufs neue gezeigt hat, eine dunkelgrüne Farbe an, daher auch Dörffurth mit Recht blos das sublimirte Eisenchlorid zu diesem Präparat angewendet wissen will.

Die Tinct. nervin. alb. wird erhalten, wenn man den Rückstand von dem nach Models Angabe bereiteten Eisenchlorid mit Alkohol übergießt und nach einigen Tagen wieder behutsam abzieht. Das Destillat gleicht vom Geruch und Geschmack einem sehr angenehmen versüßten Salzgeist ohne Spuren von Eisen zu enthalten. (Man sehe über diesen Gegenstand auch Dörffurth am oben angeführten Ort).

Hydrargyrum muriaticum (1. B. S. 567). Über das Verhalten des Sublimats zu verschiedenen Körpern, mit denen er in Verbindung verordnet zu werden pflegt, hat außer Simon (s. 1. B. S. 530) auch Pagenstecher (s. Repert. 12. S. 25) mehrere Thatsachen bekannt gemacht. Goldschwefel und Sublimat zersetzen sich schon gegenseitig beim anhaltenden Zusammenreiben in Calomel, Chlorantimon und Schwefel; bei Gegenwart von Wasser wird das Chlorantimon sogleich wieder anderweitig zerlegt. Mineralkermes verhält sich im Wesentlichen gegen Sublimat dem Goldschwefel ähnlich. — Zu Pflanzen oder Pflanzentheilen ist das Verhalten des Sublimats sehr verschiedenartig, so, daß er entweder keine oder nur eine sehr geringe zersetzende Wirkung erfährt, oder daß die Pflanzenstoffe eine solche Zersetzung nur allmählich, mehr oder minder schnell, äußern, oder dieselbe plötzlich und auf der Stelle hervorrufen. Der erste Fall findet beim Zucker, Gummi, Quittenschleim, Brodkrume und Seifenwurzel statt; der zweite bei Eibischwurzel, Bitterfüß, Süßholzwurzel und Lakrizsaft, Columbowurzel, Eichenrinde, Sarsaparillwurzel, Quassiaholz, Gras- und Enzianwurzel, Guajakharz und holländischem Syrup; der dritte vorzüglich bei Opium und Chinarinde, bei welchen beiden letztern die Reaktion komplizirter war, da in den meisten übrigen Fällen nur Calomel resultirte, hier aber auch andere neue Quecksilberverbindungen entstanden. Wenn jedoch Guajakharz und Sublimat beide in Alkohol gelöst zusammengebracht werden, so erfolgt keine Calomelbildung. Es eignen sich daher vorzüglich Zucker, Quittenschleim, arabisches Gummi, die Brodkrume, das Quassiaholz und die Seifenwurzel bei ärztlicher Anwendung des Sublimats als Vehikel für denselben. Übrigens wird eine mit Zucker, vorzüglich aber mit Gummi und Quittenschleim versetzte Sublimatauflösung

Digitized by Google

(wie auch schon im 1. B. S. 585 erwähnt wurde) durch Kalkwasser nicht niedergeschlagen; die Mischung erhält blos einen Stich ins Gelbe, bleibt dabei aber ziemlich lange klar, bis sich zuletzt ein grauer Niederschlag von reguliniſchem Queckſilber ausſcheidet.

Queckſilberſublimat verbindet ſich mit Chlorkupfer und Chlorkalium zu einem in Kryſtallen anſchießenden Salz von gras- oder ſmaragdgrüner Farbe, das von kochendheißem Waſſer aufgelöſt, von kaltem Waſſer aber zerſetzt wird.

Alembrothſalz (1. B. S. 585). Senkt man eine Kupferſtange in eine Auflöſung von Alembrothſalz, ſo bildet ſich zuvörderſt bis auf einen gewiſſen Punkt Calomel, dann ſetzt ſich in der hellgrünen Flüſſigkeit baſ. Kupferchlorid ab; geſchieht letzteres nicht mehr, ſo gibt die Flüſſigkeit dann mit Ammoniak einen reichlichen Niederſchlag und färbt ſich blau. An der Kupferſtange hängen Spuren von Queckſilber.

Hydrargyrum muriaticum mite (1. B. S. 567). Dieſes Salz wird durch eſſigſaures Ammoniak eben ſo wie durch Salmiak zerſetzt. Durch Digeſtion damit färbt ſich das Calomel grau und in der Flüſſigkeit iſt Sublimat befindlich. — Von den Dämpfen der waſſerfreien Schwefelſäure, die auf das Queckſilberchlorid keine Einwirkungen ausüben, wird es in eine durchſcheinende Maſſe, auf ähnliche Weiſe, wie dieß bei den alkaliſchen Chlormetallen der Fall iſt, verwandelt.

Hydrargyrum ammoniato-muriaticum (1. B. S. 586). Daß der weiße Präcipitat, wie Kanne gezeigt hat, als eine Verbindung von gleichem Atomen Queckſilberchlorid und Queckſilberamid (letzteres beſtehend aus metalliſchem Queckſilber und einem bis jetzt noch nicht iſolirt dargeſtellten Körper, Amid genannt) angeſehen werden muß, iſt bei dem Artikel Hydrargyrum (1. B. S. 828) gezeigt worden. Ullgren (Pogg. Annal. XLII S. 385) hat ſich von der Richtigkeit dieſer Anſicht überzeugt; daraus geht ſchon von ſelbſt hervor, daß auch für die baſiſche durch Waſſer aus dem weißen Präcipitat entſtehende Verbindung, ſo wie für andere analoge Verbindungen des Queckſilbers die Annahme eines Queckſilberamids gegründet ſey, welche Anſicht von ihm auch direct nachgewieſen worden iſt.

Stibium muriaticum (1. B. S. 590). Die beſte Methode zur Darſtellung der Antimonbutter iſt die folgende: 1 Theil ſehr fein gepulvertes Schwefelantimon wird in 5 Th. rauchender Salzſäure (von 22° Baumé) in gelinder Wärme aufgelöſt, wobei man für die Wegführung des ſich entwickelnden Schwefelwaſſerſtoffgas gehörige Sorge tragen muß; hat ſich die Auflöſung geklärt, ſo wird ſie in einer Porcellanſchale ſo weit verdampft, bis ein Tropfen davon mit einem Glasſtabe auf eine kalte Fläche gebracht, Kryſtalle gibt. Bei dieſem Zeitpunkt gießt man den Rückſtand in eine kleine Retorte und deſtillirt bei angelegter Vorlage. Sobald ein Tropfen von dem Übergehenden auf einem kalten Metall feſt zu werden anfängt, wechſelt man die Vorlage und erhält in dem, was jetzt übergeht, reine Antimonbutter. Zuſatz von Salpeterſäure, um die Auflöſung zu beſchleunigen,

Digitized by Google

ist hierbei zu vermeiden. — Statt des Schwefelantimons kann man auch gepulvertes metallisches Antimon mit 5 Theilen Salzsäure übergießen, und allmählich so viel Salpetersäure zusetzen, bis das Metall gelöst ist. Setzt man auf einmal und zu viel Salpetersäure zu, so entsteht ein Niederschlag von Antimonsäure, welcher aber bei Zusatz von Salzsäure und Digestion mit Metall wieder verschwindet. In die klare Auflösung legt man ein Stück Metall und verfährt wie mit der Auflösung des Sulfürs.

Die Spießglanzbutter, nach den ältern Vorschriften bereitet, enthält mehr Antimon und ist durch Wasser zersetzbarer, als der Liq. stibii mur. der preußis. Pharmacop., daher diesem als Ätzmittel vorzuziehen; letzterer dagegen enthält mehr freie Säure und ist weniger zersetzbar als erstere.

Das Algarothpulver kann, wie auch schon im 1. B. S. 593 bemerkt worden ist, durchaus nicht von gleicher Zusammensetzung erhalten werden, denn diese ist ganz von der Wassermenge abhängig, die man bei dem Versuch anwendete. Wahrscheinlich gibt es mehrere Proportionen, in welchen sich Chlorantimon und Antimonoxyd verbinden, aus welchen der Niederschlag dann gemischt ist.

Bleichsalze (1. B. S. 596). Zur Ermittlung des Chlorgehalts von Chlorauflösungen und Bleichsalzen, bediente man sich zeither der Indigauflösung, die von diesen Verbindungen entfärbt wird. Da dieses Verfahren jedoch sehr unzuverlässig ist, so empfiehlt Gay-Lussac statt der Indiglösung 3 andere Probeflüssigkeiten, nämlich: die arsenige Säure, aufgelöst in verdünnter Salzsäure, wegen ihrer Eigenschaft, durch freies Chlor auf Kosten des Wassers in Arsensäure übergeführt zu werden, wobei sich das Chlor mit dem Wasserstoff verbindet; das Blutlaugensalz, wegen seiner Eigenschaft, durch freies Chlor (weshalb auch diese Auflösung angesäuert seyn muß) eine schöne gelbe Färbung anzunehmen; das schon von Marozeau empfohlene salpetersaure Queckſilberoxydul, welches mit Salzs. oder Kochsalzauflösung versetzt, Calomel fallen läßt, welches bei Zufügung von Chlor in Sublimat übergeht und wieder aufgelöst wird. In dem letztern Fall gibt das völlige Verschwinden des Niederschlags den Moment der völligen Sättigung an; in den beiden ersten Fällen bedarf man jedoch eines Hülfsmittels, diesen Moment sichtbar zu machen. Dieses Hülfsmittel ist die Indiglösung; so lange nämlich das Chlor noch arsenige Säure oder Blutlaugensalz im unzersetzten Zustand vorfindet, wirkt es nicht oder nur vorübergehend auf die Indiglösung, mit der man die Probeflüssigkeit gefärbt hat (in dem Fall nämlich, wo man die zu prüfende Flüssigkeit zur Probeflüssigkeit gießt), sobald aber die Sättigung erreicht ist, bewirkt der nächste Tropfen der chlorhaltigen Flüssigkeit die Entfärbung sogleich; umgekehrt, wenn man die Probeflüssigkeit zu der zu prüfenden setzt, so wird der Indig so lange entfärbt, als noch freies Chlor vorhanden ist, bleibt aber nach erlangter Sättigung unverändert (Ann. de Ch. et de Ph. Nov. 1835 S. 225).

Digitized by Google

Chrom. (1. B. S. 603.)

Das durch Erhitzung des Chromoxyds mit Kohle im Kohlentiegel reduzirte und von der Kohle gereinigte Metall zersetzt Wasserdampf im Rothglühen sehr gut, das entwickelte Gas enthielt jedoch etwas Kohlenstoff.

Nach Regnault löst sich das metallische Chrom in mehr als 20fach verdünnter Schwefelsäure sehr gut unter reichlicher Wasserstoffgasentwicklung auf.

Die Chromsäure wirkt auflösend auf metallisches Silber, damit doppeltchromsaures Silberoxyd darstellend. Wenn man nämlich eine Auflösung von doppelt chromsaurem Kali mit Schwefelsäure versetzt und die Mischung in ein silbernes Gefäß gießt oder eine Silberplatte hineintaucht, so überzieht sich das Silber, wenn es vorher mit Ammoniak abgewaschen ist, augenblicklich mit einem scharlachrothen, bald krystallinisch und dunkler werdenden Niederschlag von doppeltchlors. Silber; man muß diesen Niederschlag von Zeit zu Zeit entfernen, damit die Einwirkung nicht unterbrochen werde. Dabei wird die überstehende Flüssigkeit immer dunkler, zuletzt grün. Die Auflösung gibt beim Abdampfen doppelt und einfach chromsaures Silber und schwefels. Chromoxydul. Daß der ganze Proceß auf theilweiser Reduktion der Chromsäure durch das Silber unter dem Einfluß der Schwefelsäure beruht, ist klar.

Chromsaures Chromchlorid, welches sich mit Terpentinöl, Alkohol und Schwefelblumen entzündet, zeigt nach Böttger auch dann eine schöne Feuererzeugung, wenn man Ammoniakgas (aus einer nicht zu enghalsigen Retorte entwickelt) hindurchleitet. Jeder durchgehende Tropfen bewirkt ein Erglühen der nächsten Flüssigkeit, wobei sich jedesmal etwas grünes Pulver absondert.

Die Fällung des chromsauren Kali durch Ätzlauge wird durch arsenige Säure verhindert. Löst man Chromoxydhydrat in Salzsäure auf, fügt der Auflösung arsenigsaure Kalilösung zu, so entsteht nun auf Zusatz von Ätzlauge keine Spur vom Niederschlag.

Löst man saures chromsaures Kali in heißer Salzsäure auf, so krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung von Chromsäure mit Chlorkalium, während in der Mutterlauge etwas Chlorkalium und Chromchlorid zurückbleibt. Bei Anwendung des neutralen Salzes verschwindet das chroms. Chlorkalium gänzlich und es entsteht ein Gemenge von Chromchlorid und Chromkalium, letzteres krystallisirt aus der Flüssigkeit rein heraus. Setzt man zu der Salzsäure $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts an Schwefelsäure, so verwandelt sich die Hälfte der Chroms. in Oxyd, das mit der Schwefels. und dem gebildeten schwefels. Kali sich verbindend den Chromalaun darstellt. Gleichzeitig entsteht auch Chlorkalium, das sich bei Überschuß von Schwefels. in schwefels. Kali umändert und Chromsuperchlorür, das sich beim Abdampfen in Chlorid verwandelt.

Digitized by Google

Cuprum. (1. B. S. 607.)

Fein zertheiltes Kupfer, das sich vorzüglich zum Arzneigebrauch eignet, wird nach **Böttger** auf folgende Weise erhalten: Man löst **3** Loth eisenfreien Kupfervitriol in 8 Loth siedendem Wasser, setzt unter Umrühren 8 Loth Honig zu und kocht noch ¼ Stunde, nimmt dann vom Feuer, setzt viel kaltes Wasser zu, läßt ¼ Stunde absetzen, gießt dann die Flüssigkeit ab, bringt den reduzirten Kupferstaub auf ein Filter, süßt ihn mit Wasser und später mit Alkohol aus und trocknet bei gelinder Wärme.

Das Kupfer verändert sich nach **Bonsdorf** in feuchter Luft nur dann, wenn zugleich Kohlensäure vorhanden ist. Dieß scheint auch bei lufthaltigem Wasser der Fall zu seyn. Eine Wassermasse von mehreren Zoll Höhe, worin einige Spiralen von Kupfer gelegt und mit Papier bedeckt waren, ward mehrere Monate hindurch in gewöhnlicher Temperatur bis zur gänzlichen Eintrocknung stehen gelassen. Das Metall fand sich auf dem größten Theil seiner Oberfläche rein und blank; blos nach unten zu zeigte sich ein schwacher schwarzgrauer Umlauf. Dünnes Kupferblech, das zum Theil in Wasser tauchte, zum Theil aus dessen Oberfläche herausragte und unter einer Glocke einer mit Kohlensäure vermischten Luft ausgesetzt war, erhielt nach Verlauf mehrerer Wochen einen schwarzgrauen Anlauf und auch in geringerer Quantität einen blaulichgrünen Beschlag. In einer sehr hohen Temperatur ist das Kupfer fähig, Wasser zu zerlegen.

Das durch Kochen des essigsauren Kupferoxyds mit Honig oder Zucker entstehende schön rothe Pulver ist nicht, wie man angenommen hat (s. **1. B. S. 612**), reines Kupferoxydul, sondern wahrscheinlich ein basisches Salz, das mit der Zeit auch in wohlverschlossenen Gefäßen schmutzigbraun wird.

Fällung des Kupfers durch Eisen. Fällt man eine Kupferauflösung durch Eisen in einem Platingefäß, so jedoch, daß das Eisen nirgends das Platin berührt, so geschieht Alles wie gewöhnlich; bringt man dagegen das Eisen nur an einer Stelle mit dem Platin in Contact, so überzieht sich außer dem Eisen auch die ganze Platinfläche gleichmäßig mit Kupfer; namentlich wenn die Flüssigkeit etwas sauer war. Die Menge des auf das Platin niedergeschlagenen Kupfers steht im umgekehrten Verhältniß mit der Energie der chemischen Thätigkeit, also der Größe der Eisenfläche und dem Säuregrad der Lösung. In keinem Fall wird jedoch schwefelsaures Eisenoxyd gebildet, immer nur schwefelsaures Eisenoxydul. Ist keine freie Säure vorhanden, so ist es sehr schwierig, das Kupfer vollständig auszufällen, und es hängt dann auch nicht so fest an dem Platin an.

Kupfer und Stickstoff. Es ist schon im **1. B. S. 321** der Erfahrung erwähnt worden, daß sich das Kupfer mit Stickstoff verbindet, wenn man gasförmiges Ammoniak über glühendes Kupfer streichen läßt. Der an-

Digitized by Google

gewendete Kupferdrath erscheint sehr verschieden gefärbt, ist spröde, krystallinisch und sein spez. Gewicht hat sich vermindert. Die Zunahme des absoluten Gewichts ist aber nur unbedeutend, so daß die Verbindung des Kupfers mit dem Stickstoff nur als eine schnell vorübergehende angesehen werden muß.

Chemische Ermittlung des Kupfers in gerichtlich-medizinischen Fällen. Von den Reagenzien, welche zur Nachweisung des Kupfers im aufgelösten Zustande dienen können, ist schon im ersten Band S. 30 und 613 die Rede gewesen. Auf trocknem Wege läßt es sich aus seinen verschiedenen Verbindungen vor dem Löthrohr leicht zu Metall reduziren und zu einem Korn schmelzen, welches durch Glanz und Farbe ausgezeichnet ist. In der Oxydationsflamme auf Platin läßt es sich auch leicht wieder oxydiren. Schmilzt man das Kupferoxyd oder Oxydul oder irgend ein Kupfersalz mit Borax in der Oxydationsflamme, so bildet sich ein schönes grünes Glas, welches in der Reduktionsflamme wieder entfärbt werden kann und dann beim Erkalten eine rothe Farbe annimmt. Auf nassem Wege wird die Prüfung auf Kupfersalze zuweilen dadurch etwas unsicher, indem durch zugleich vorhandene organische Stoffe die Einwirkung der Reagentien Veränderungen erleidet. In diesem Fall bleibt aber das Eisen ein ausgezeichnetes, feines und ungeschwächtes Reagens. Ist der Gehalt an Kupfer bedeutend, so erscheint auf dem in die Flüssigkeit gestellten Eisenstab sogleich der metallische Überzug von Kupfer; ist der Gehalt sehr gering, so währt es einige Zeit, bis sich der Überzug zeigt.

Ein Hauptkriterium ist aber auch hier die Reduktion des beim Hindurchtreiben von Schwefelwasserstoffgas durch eine Kupferauflösung erhaltenen Schwefelkupfers. Dasselbe ist mit Soda zu vermengen und auf der Kohle durch die innere Löthrohrflamme anhaltend zu erhitzen. Oft wird es sich ereignen, daß man, wenn die Reduktion vollendet ist, auf der Kohle doch kein metallisches Kupfer vorfindet, weil es bei sehr geringen Mengen, von der Soda mit fortgerissen, in den Poren der Kohle eindringt. Man muß dann vorsichtig, damit nichts fortspringt, mit einem Messer den Theil der Kohle loslösen, welcher von der Soda durchzogen ist, ihn in einem Mörser fein reiben und mit Wasser die feinen Theile abschlämmen. Man muß aber dabei sehr achtsam seyn und kein fortgesprungenes Stückchen unbeachtet lassen; denn es kann sich ereignen, daß gerade in diesem das Kupfer eingezogen war. Auch die kleinste Menge Kupfer findet sich nach sorgfältigem Abschlämmen und läßt sich an den glänzenden rothen Flittern im Mörser wahrnehmen. Die Reduktion ist ferner auch da entscheidend, wenn man es mit festen oder sehr dickflüssigen organischen Substanzen zu thun hat, die nur sehr wenig Kupfer enthalten, wo das Metall durch Salpetersäure nicht ausgezogen wird. Ist die zu untersuchende Masse fest, so muß sie mit so viel Wasser angerührt werden, daß sie die Konsistenz eines weichen Teigs erlangt, worauf man sie mit dem Doppelten an gepulvertem, krystallinischem kohlensaurem Natrum vermengt und in einem bedeckten hessischen Schmelztiegel anfangs nur nach

Digitized by Google

und nach, zuletzt aber eine Viertel-Stunde hindurch der Rothglühhitze ausgesetzt. Wenn der Tiegel erkaltet, nimmt man einen Theil der verkohlten Masse heraus, reibt ihn mit Wasser sehr fein und schlämmt die leichten Kohlentheile vorsichtig ab; hierauf nimmt man eine zweite Portion und verfährt so, bis die ganze Masse auf diese Art behandelt worden ist. Man wird dann im Mörser zurückgebliebene rothe Kupferflittern vorfinden. Um zu verhindern, daß nicht das kohlensaure Natrum in den Boden des Tiegels sich einzieht, legt man zuerst auf den Boden eine Portion der auf Kupfer zu untersuchenden und nicht mit Natrum gemengten Masse. Um das Kupfer aus seinen organischen Verbindungen so abzuscheiden, daß man selbst eine quantitative Bestimmung anstellen kann, soll man nach Mitscherlich den mit Natrum geglühten Rückstand nach und nach mit rauchender Salpetersäure versetzen; man erhält hierbei zugleich Natrumsalpeter und verpufft, um die organischen Substanzen vollkommen zu zerstören, mit Vorsicht und in kleinen Quantitäten, zieht wieder mit Salpetersäure aus, verdampft und verpufft, falls die Zerstörung der organischen Stoffe noch nicht vollkommen vor sich gegangen war, von Neuem.

Bei dieser Untersuchung auf Kupfer ist aber nicht zu vergessen, daß Kupfer schon an und für sich in vielen Pflanzenstoffen (s. 1. B. S. 607) nachgewiesen worden ist, daher leicht der Fall eintreten kann, daß man Kupfer findet, welches durch Nahrungsstoffe dem Körper zugeführt wurde. Man darf sich daher nicht blos auf die qualitative Analyse beschränken, sondern man muß auch das Kupfer quantitativ zu bestimmen suchen.

Emplastrum cerussae. Empl. diach. s.

(1. B. S. 626.)

Die von Siller angegebene Methode zur Bereitung des Bleipflasters wird jedesmal gelingen, wenn man das Dampfleitungsrohr oben mit einem Hahn versieht, durch dessen mehr oder weniger Öffnen man den Dampf ganz in seiner Gewalt hat, was aber nicht der Fall ist, wenn man sich zur Entwicklung der Dämpfe einer Blase bedient, aus welcher durch ein an dem Helmschnabel befestigtes Rohr (welche Vorrichtung wahrscheinlich Stresmann anwendete) der Dampf in die Mischung geleitet wird, wo man außer Stand ist, die herausströmenden Dämpfe zu reguliren. Dann wird auch das Herumspritzen stärker seyn und länger anhalten, je bessere Wärmeleiter die Wände des Gefäßes sind, in welchem sich die Pflastermischung befindet. Man muß daher zu dieser Arbeit ein dickes hölzernes, mit dünnem Metall gefüttertes Gefäß oder noch besser ein metallenes Gefäß, dessen äußere Wände man mit heißem Dampf umgeben kann, anwenden. Dadurch verringern sich beim Eintritt der Dämpfe in die Mischung diese Unbequemlichkeiten bis in's Unbedeutende; das Spritzen ist bei gehöriger Leitung der Dämpfe schwach und hört, so wie die Masse in's ruhige Kochen kommt, fast ganz auf, und

Digitized by Google

das wenige Wasser, welches sich in dem Pflaster gesammelt hat, kann leicht, nach Absperrung des Hahns, der die Dämpfe unmittelbar in die Mischung führt, in demselben Gefäß — sobald dasselbe, wie erwähnt, mit Dampf umgeben ist — durch mäßiges Abdampfen daraus entfernt werden. — Pirngruber, dem die Sillerische Methode etwas umständlich vorkommt, beschreibt in Buchn. Repert. 8. B. S. 395 ein Verfahren, dessen er sich schon 30 Jahre mit dem besten Erfolg bediente, und welches auf dem Grundsatz basirt ist, daß das feingepulverte Bleioxyd in den kleinsten Theilen mit Wasser in Berührung kommt und damit gemeinschaftlich auf das Öl einwirkt. Das Verfahren ist folgendes: Die feingepulverte Bleiglätte wird mit Wasser zu einem Brei angerührt, dessen Consistenz nicht zu weich ist, so daß die Masse nicht vom Spatel abfließt. Sobald das Öl die gehörige Hitze erreicht hat, wird die Bleiglätte spatelweise eingetragen, doch so, daß nach jeder Eintragung die Feuchtigkeit ganz verdunstet ist, bis eine neue Eintragung folgt. Hat das Öl die rechte Hitze, so geht die Pflasterbildung sehr schnell von statten, so daß nach dem Eintragen der letzten Spalte und nach dem Verrauchen der letzten Portion Feuchtigkeit das Pflaster auch schon fertig ist und stets von ganz gleicher Beschaffenheit ausfällt. Unter beständigem Umrühren mit dem hölzernen Agitakel lassen sich so in 1¼—2 Stunden 24 Pfund Pflastermasse bereiten, ohne daß man viel zu probiren braucht. Der rechte Hitzgrad des Öls ist die Hauptsache und muß durch Übung kennen gelernt werden. Zur Bereitung des Bleipflaster mittelst doppelter Zerlegung eines Bleisalzes mit einer Seifenlösung (s. 1. B. S. 627) hat Geélis angerathen, 1 Pfund weiße Seife in kochendem Wasser aufzulösen und der Auflösung 8 Unzen Bleizucker zuzusetzen. Das Pflaster scheidet sich augenblicklich oben ab, welches man mit Wasser auswäscht und malarirt. Es besitzt eine weiße Farbe, wird mit der Zeit nicht gelb und hat nur den einzigen Fehler, etwas zu fest zu werden. Durch Zusatz von Öl oder Fett läßt sich jedoch dieser Fehler nicht verbessern, wohl aber, wenn man das Pflaster mit ⅛ seines Gewichts der aus einer Seifenlösung durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällten Fettsäure versetzt. Aus Soubeiran's und andern frühern Erfahrungen hat sich ferner ergeben, daß man von dem Bleisalz einen kleinen Überschuß anwenden muß, weil sich sonst das Pflaster wohl bildet, aber in der Flüssigkeit selbst nach dem Erkalten hartnäckig suspensirt bleibt. Destillirtes Wasser muß allemal angewendet werden, da die Salze des gewöhnlichen Wassers nachtheilig wirken. Talgseife statt der Ölseife gibt ein so hartes Pflaster, daß es nicht malarirt werden kann. Indessen wird stets auf nassem Wege, man möge neutrales oder basisches essigsaures Blei anwenden, ein viel trockneres Pflaster erhalten, als auf die gewöhnliche Art. Der Unterschied in dem nach beiden Methoden dargestellten Pflaster liegt darin, daß das nach der ältern Methode bereitete Pflaster eine gewisse Menge unverändertes Olein eingeschlossen hält, also aus einem neutralen, einem basischen Pflaster und Olein zusammengesetzt ist. Man thut daher besser, das Bleipflaster nach der alten Manier zu bereiten.

Digitized by Google

Extracta (1. B. S. 637).

Extract. narcotic. (1. B. S. 644). Asfalck hat am angeführten Orte empfohlen, das gepreßte Kraut zuerst zu trocknen und dann erst mit Alkohol auszuziehen, welches Verfahren aber Wittstock und Döhl zu langsam gefunden haben wollen. Geisler (Arch. d. Ph. IX. S. 200) digerirt das gepreßte Kraut, ohne es zu trocknen, zweimal mit Alkohol, wobei die erste Digestion die wässerige Feuchtigkeit auszieht oder verdrängt, daher die zweite eine mehr gefärbte Tinktur liefert. Der Eiweißstoff wird für sich mit Alkohol digerirt und dadurch die Klärung der Tinkturen erleichtert. Man nehme zur ersten Digestion des Krauts nicht weniger, als 2 Theile Alkohol auf 1 Theil Kraut; dagegen zur zweiten nur so viel, daß er das Kraut bedeckt.

Hinsichtlich der grünen Farbe, welche die aus den ausgepreßten Pflanzensäften durch Eindicken bereiteten narkotischen Extracte besitzen sollen, bemerkt man sehr häufig, daß sie trotz ganz gleicher Bereitung aus grünem Kraute doch von verschiedener Farbe erhalten werden. Jahn (Arch. d. Ph. 17. S. 97) hat über das Extr. hyosc. in dieser Beziehung Bemerkungen mitgetheilt, die auch für die andern, aus frischen Kräutern zu bereitenden narkotischen Extracte gültig sind. Sie bestehen in folgendem: 1.) Wendet man die ganze im Abblühen begriffene Pflanze oder zum Theil vergelbte Blätter an, so wird das Extract trotz aller Vorsicht gelbgrün. 2.) Läßt man die grünen Blätter feucht auf einander liegen, so verändert sich das Chlorophyll durch Gährung, und man erhält ein gelbgrünes bis braunes Extract. 3.) Die besten Blätter geben bei unvorsichtiger Bereitung schlecht gefärbte Extracte. Werden die grünen geistigen chlorophyllreichen Auszüge zu weit abdestillirt, so scheidet sich das Chlorophyll, sich an die Wandungen der Blase anhängend, aus und entgeht dadurch dem Extract. Behandelt man aber die ausgeschiedenen Theile mit etwas starkem Alkohol und setzt die so erhaltene grüne Tinktur dem eingedickten Extracte zu Ende der Arbeit nach und nach unter starkem Agitiren zu, so nimmt dann das Extract die verlorne grüne Farbe wiederum an. Auch ist es 4.) ein Haupterforderniß, den Alkohol zum Ausziehen des gepreßten Krauts von der vorgeschriebenen Stärke und in gehöriger Menge anzuwenden; denn sonst wird im ersten Fall das Kraut nicht gehörig erschöpft; dann ist 5.) das Abrauchen im Wasserbade nicht zu versäumen. Da das Chlorophyll übrigens wohl nur wenig zur Wirksamkeit der Extracte beitragen wird, so kann ein wenig schön gefärbtes Extract dennoch ein wirksames Mittel darstellen; doch ist die schöne grüne Farbe, wie Jahn richtig bemerkt, stets ein Beweis der auf die Bereitung verwendeten Sorgfalt. — Buchholz fügt noch hinzu, daß man nach Zusatz der chlorophyllhaltigen Flüssigkeit, nachdem der Alkohol abdestillirt worden, zur ersten dicklichen Extractmasse, das Ganze anhaltend agitiren müsse, da sonst das Chlorophyll nicht fein genug zertheilt werde und dem Extracte auch nicht die schöne Farbe geben könne. Um solches von der größtmöglichsten Güte zu

Digitized by Google

erhalten, soll man, wenn die Extractmasse dünne Mellago-Consistenz erreicht hat, dieselbe in eine in den Abdampfkessel gestellte Porcellanschale bringen, wo die Temperatur nur 50 bis 60° R. hält, und so unter stetem Umrühren die Abdampfung beendigen. Kann man in warmen Sommertagen die Abdampfung blos durch die Sonnenwärme bewerkstelligen, so werden nach meinen Erfahrungen sämmtliche narkotische Extracte von noch weit vorzüglicher Güte gewonnen, als wenn zur Abdampfung künstliche Wärme angewendet wird.

Extracta spirituosa (1. B. S. 643). Bei der Darstellung dieser Extracte nach der Pr. Pharm. tritt nach **Geisler** bei manchen derselben der Fall ein, daß bei Vermischung des wässerigen Auszugs mit Alkohol ein so dicker Brei entsteht, daß die Klärung viel Zeit und Mühe kostet. Er zieht daher vor, den wässerigen Auszug zur dünnflüssigen Extractconsistenz zu bringen, dann mit Alkohol zu digeriren, die Flüssigkeit von dem Rückstand abzufiltriren und zur Extractdicke zu verdunsten.

Das **Chlorophyll** (1. B. S. 651), welches in den durch Eindicken der frischen Pflanzensäfte dargestellten Extracten einen Bestandtheil ausmacht, ist in den Blättern in nicht größerer Menge vorhanden, als die Farbstoffe in den Zeugen. In Vitriolöl und Salzsäure löst es sich auf und kann aus letzterer Lösung unverändert wieder gewonnen werden. Es verbindet sich mit den Basen, färbt die gebeizten Zeuge und gibt unzweifelhafte Zeichen von Reduktion und Oxydation. **Berzelius** unterscheidet von dem **Chlorophyll** drei verschiedene Modifikationen:

1.) **Chlorophyll** der frischen Blätter, ausgezeichnet durch die schön grüne Farbe seiner Verbindungen mit Basen; 2.) **Chlorophyll** der trocknen Blätter, das sich mit schmutziggrüner Farbe in Alkalien auflöst. Die Lösung in Alkohol und Äther ist mehr blau, in's Purpurfarbige ziehend, bei starker Verdünnung schmutziggrün werdend. Behandelt man trockne Blätter mit Salzsäure von 1,14, so erhält man eine grüne Lösung, welche durch Wasser gefällt wird; sobald aber das saure Wasser durchgegangen ist, löst sich der Niederschlag in Waschwasser wieder auf, und die Lösung enthält dann die gegenwärtige Modifikation des Chlorophylls. 3.) **Chlorophyll** der sehr dunkel gefärbten Blätter, z. B. von Pyrus aria. Diese Modifikation löst sich nebst der vorigen in Salzsäure von 1,19 auf, und Wasser fällt beide zusammen aus der Lösung. Salzsäure von 1,14 nimmt dann die vorige auf und läßt die gegenwärtige als schwarze pechartige Masse ungelöst zurück. Sie löst sich mit dunkelgrüner Farbe in Alkohol und Äther. Aus ihrer Auflösung in Schwefelsäure wird sie von Wasser unverändert ausgefällt. — In ihrem chemischen Verhalten sind alle 3 Modifikationen sich sehr ähnlich. Essigsäure gibt das beste Unterscheidungsmittel ab. No. 1 löst sich in Essigsäure mit apfelgrüner Farbe, beim Erkalten mit gleicher Farbe sich wieder ausscheidend. No. 2 löst sich indigblau und scheidet sich dunkelschwarzgrün aus; No. 3 endlich wird grünlichbraun gelöst und ebenso ausgeschieden. — Die verschiedenen Nüancen des Blattgrüns hängen übrigens nicht allein von dem

Digitized by Google

Zustand des Chlorophylls, sondern auch von dem in verschiedener Menge anwesenden Xanthophyll (s. 2. B. S. 372) ab; letzteres erzeugt sich aber nicht, wie Berzelius anfangs glaubte, aus Chlorophyll.

Consistenz der Extracte. Die steife Consistenz (Pillenconsistenz, Consistenz des dritten Grades 1. B. S. 642) erkennt Wittstein bei einem über Feuer befindlichen Extract daran, daß die Masse zähe wird und beim Umstechen mit dem Spatel fast ganz an diesem hängen bleibt; den richtigen Punkt der gewöhnlichen Consistenz (Consistenz des zweiten Grades) aber daran, daß, beim schnellen Durchziehen durch die Masse mit der breiten Fläche des Spatels bis auf den Boden des Abdampfgefäßes, dieser auf ein paar Sekunden da, wo er entblößt wurde, deutlich zu erkennen ist.

Extract. aconit. (1. B. S. 660). Das Aconitin gewinnt man nach Turnbull (Summarium B. 5. S. 485) auf die Weise, daß man das vorsichtig getrocknete und gepulverte Kraut mit 2 Theilen starkem Alkohol 7 Tage lang bei gelinder Wärme digerirt, die Flüssigkeit noch heiß filtrirt, das Filtrat bei möglichst gelinder Wärme zur Extractconsistenz verdampft, dem Extract Ammoniak in ganz schwachem Überschuß zusetzt und nun die Masse entweder mit kochendem Alkohol (oder Äther) oder mit Wasser behandelt; im ersten Fall wird das Aconitin gelöst, im letztern bleibt es ungelöst. Es ist durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol zu reinigen. Noch reiner erhält man das Präparat, wenn man das alkoholische Extract ohne Ammoniakzusatz mit kaltem Wasser erschöpft, den Auszug abgießt, filtrirt, durch Ammoniak und den Niederschlag durch Waschen mit Wasser, Auflösen in Alkohol ꝛc. reinigt. — Berthemot zieht das getrocknete Aconitkraut mit Äther oder Alkohol aus, destillirt den Äther oder Alkohol ab, rührt den Rückstand mit Wasser und etwas Schwefels. an, filtrirt das Harz ab, engt die Flüssigkeit ein, versetzt sie mit Kalkmilch in Überschuß, behandelt den gesammelten und getrockneten Niederschlag mit Alkohol, filtrirt die Tinktur und destillirt den Alkohol ab. Das so erhaltene Aconitin ist dann durch Auflösen in säuerlichem Wasser und Fällen der durch Thierkohle filtrirten Lösung mit Ammoniak zu reinigen.

Peschier erhielt aus Aconitum Napellus eine eigne Säure, welcher er den Namen Aconitsäure ertheilte. Nach Versuchen von Buchner j. (Rep. 13. S. 145) ist die Akonitsäure gleich zusammengesetzt, wie Fumarsäure und Equisetsäure (s. S. 799); sie unterscheidet sich aber von diesen Säuren durch mehrere Eigenschaften und muß daher als eine eigenthümliche Säure angesehen werden. Sie ist gleich jenen Säuren im wasserfreien Zustande zusammengesetzt aus 4 At. Kohlenst., 1 At. Wasserst. und 3 At. Sauerstoff. Zur Darstellung der Aconitsäure dient der aconitsaure Kalk, wie er bei Bereitung des Aconitextracts oft in großer Menge als ein schmutzig weißer körniger Niederschlag erhalten wird. Man befreit denselben durch Waschen mit Wasser und Alkohol von Extractivstoff, löst ihn mit Hülfe von etwas Salpetersäure in Wasser, fällt die filtrirte Lösung durch essigsaures Blei im Überschuß und zersetzt das ausgewaschene Bleisalz durch Schwefelwasserstoff. Die

Digitized by Google

vom Schwefelblei abfiltrirte wasserklare Flüssigkeit liefert nach gehöriger Concentration bei gelinder Wärme die Säure als eine weiße warzige krystallinische Masse. Man reinigt dieselbe von aconits. und phosphors. Kalk durch Auflösen in Äther, Verdampfen der Lösung, Wiederauflösen in Wasser, Verdampfen unter der Luftpumpe und Auswaschen der erhaltenen Krystallkrusten mit etwas kaltem Wasser.

Die Säure bildet nie deutliche Krystalle, sondern nur warzige Anhäufungen, ist weiß, luftbeständig, angenehm sauer schmeckend, ohne Geruch, in Wasser, Alkohol und Äther löslich und beim Verdunsten ihrer Lösungen stark efflorescirend. Im Feuer wird sie zerstört; sie bildet mit den Basen eigenthümliche Salze.

Extract. Belladonn. (1. B. S. 668). Richter gibt zur Darstellung des Atropins folgende Vorschrift: Die grob gepulverte Rad. belladonn. wird mit kaltem Wasser vollkommen erschöpft, der kalte Auszug bis auf 16—24° R. erwärmt, in ein hölzernes Gefäß gegossen, die gehörige Quantität guter Bierhefe (auf 8 Pfund Wurzel ein Nösel Hefe) zugesetzt, und das Ganze der geistigen Gährung unterstellt. Nach 3 Tagen filtrirt man das Ganze, erhitzt das Filtrat bis zum Kochen, um die noch vorhandene Hefe und den eiweißartigen Stoff zum Gerinnen zu bringen, und verdunstet die vom Coagulum getrennte Flüssigkeit zur Mellagoconsistenz. Das Extract wird mit Ätzammoniakflüssigkeit (auf 8 Pfd. Wurzel 8 Unzen) behandelt und mit starkem Alkohol 24 Stunden digerirt. Der alkoholische Auszug enthält das narkotische Princip mit seiner eigenthümlichen Säure, den Blauschillerstoff, den in Wasser und Alkohol löslichen seifenartigen Extractivstoff nach Scheele oder das Pseudotorin nach Brandes, und die im Alkohol löslichen Kali- und Ammoniaksalze. Man zieht den Alkohol durch Destillation von der erhaltenen geistigen Tinktur ab und bringt den Rückstand im Wasserbade abermals bis zur Extractdicke. Das Extract versetzt man wieder mit (2 Unzen auf die angegebene Quantität Wurzel) Ätzammoniakflüssigkeit und behandelt es, wie zuvor, mit wenigem (1 Pfd.) Alkohol. Nachdem sich durch Schütteln das Ganze vereinigt hat, setzt man das gleiche Gewicht des Alkohols an Äther zu und schüttelt tüchtig unter einander. Durch den Ätherzusatz wird das Pseudotorin abgeschieden und sammelt sich am Boden des Gefäßes als eine dicke extractartige Materie nebst den Salzen. Hat sich Alles abgelagert, so wird von der abgegossenen halben Flüssigkeit der Äther und Alkohol abgezogen, der Rückstand mit Wasser zur Extractdicke gebracht, mit concentrirtem flüssigen Ätzammoniak übergossen und das Ganze wohl umgerührt, worauf sich das Atropin als ein grünlichbrauner Niederschlag ausscheidet, welcher nur noch mit Ätzammoniakflüssigkeit abgespühlt werden kann. Das Atropin ist hierauf, nachdem man es durch vorsichtiges Schmelzen unter wenig Wasser von dem anhängenden Ammoniak befreit hat, zur vollkommenen Reinigung mit seinem 16fachen Gewicht destill. Wassers zu erwärmen, und mit einer höchst verdünnten Säure (1 Th. Vitriolsäure und 19 Th. Wasser) so zu sättigen, daß die Säure ein klein wenig vorwaltet. Man setzt

Digitized by Google

jetzt dem Ganzen noch ½ Gewichtstheil des unreinen Atropins gut ausgewaschener Blutlaugenkohle zu, rührt Alles durcheinander, erhitzt das Wasser im Dampfapparat bis zum Kochen und bringt Alles aufs Filtrum. Das wasserhelle Filtrat wird bis zum Erscheinen von kleinen spießigen Krystallen abgedampft, die nach dem Erkalten und Rühren sich wieder zertheilen; man übergießt nun die syrupsdicke schwefelsaure Atropinlösung wieder mit Ätzammoniak und erhält so das ganz reine Atropin als einen weißen Niederschlag, von welchem man, wie oben angegeben, durch Schmelzen unter wenig Wasser das noch anhängende Ammoniak entfernt.

Die Atropasäure ist in der ammoniakalischen Flüssigkeit, welche bei der Atropin-Ausfällung im Rückstande verblieb, enthalten und wird daraus dargestellt, wenn man aus der Flüssigkeit durch Kochen und gelindes Abrauchen das Ammoniak entfernt, sie dann mit Kalilauge sättigt, mit Thierkohle entfärbt, bis fast zur Trockne abraucht, mit verdünnter Schwefelsäure das atropasaure Kali zersetzt und das Ganze zur Krystallisation hinstellt. Die Atropasäure schießt in langen zugespitzten Krystallen an und ist in der Wärme flüchtig. Es ist aber noch nicht ausgemacht, ob die Atropasäure wirklich als eine eigenthümliche Säure betrachtet werden muß.

Vauquelin stellte aus dem ausgepreßten Saft der Belladonnapflanze durch Abdampfen bis zur Honigdicke, durch Behandeln dieses Rückstandes mit Alkohol und Verdunsten des geistigen Auszugs einen Extractivstoff dar, der höchst wahrscheinlich aus Atropin und eigenthümlichem Extractivstoff zusammengesetzt ist. Brandes bezeichnet diesen Stoff mit dem Namen Pseudotoxin (falschen Giftstoff). Nach Vauquelin besitzt er die narkotischen Kräfte der Belladonna ausschließend, schmeckt eckelhaft bitter, wird aus seiner Auflösung in Alkohol durch Galläpfeltinktur reichlich niedergeschlagen und besitzt eine große Verwandtschaft zu den Basen und Metalloxyden. Ätzkali, damit zusammengerieben, entwickelt daraus einen starken widrigen Geruch; auf glühenden Kohlen bläht er sich auf, verbreitet stechende, scharfe und ammoniakalische Dämpfe, gibt bei der trocknen Destillation Ammoniak und empyreumatisches Öl und hinterläßt eine außerordentliche Menge Kohle, die alkalisch und zugleich nach Blausäure schmeckt, und deren Lauge Eisenoxydulsalze reichlich zu Berlinerblau fällt.

Extractum Chelidonii (1. B. S. 679). Nach den Untersuchungen von Poler (Arch. d. Ph. **16.** S. 77) und von Probst (Ann. d. Pharm. XXIX. S. **113**) finden sich in der Schöllkrautpflanze (Chelidonium majus) folgende, bis jetzt daraus dargestellte und als eigenthümlich erkannte Stoffe: 1.) Chelidonsäure; 2.) Chelidonin; 3.) Pyrrhopin (Chelerythrin); 4.) ein krystallisirbarer gelber Bitterstoff, Chelidoranthin. Das Chelidonin wird von Poler zu den Alkaloiden, das Pyrrhopin dagegen zu den Subalkaloiden gezählt. Probst hält jedoch das letztere für ein wahres und das erstere für ein Subalkaloid.

Die Chelidonsäure wird erhalten durch Ausziehen der Pflanze (Kraut oder Wurzel) mit sodahaltigem Wasser, Übersättigen des erhaltenen Auszugs

Digitized by Google

mit Salpetersäure, Fällung mit salpetersaurer Bleilösung, Digeriren des entstandenen Niederschlags mit salpetersäurehaltigem Wasser, Zerlegung desselben durch Schwefelnatrium, Aufkochen der sämmtlichen Masse mit Thierkohle und Zersetzung des überschüssig zugesetzten Schwefelnatriums mittelst einer Säure, Abfiltriren der neutralen Lösung, Eindampfen und Zerlegung derselben durch verdünnte Schwefelsäure, wo sich die Chelidonsäure aus der kalten Flüssigkeit ausscheidet. Man reinigt die auf Leinwand gesammelte und ausgepreßte Säure durch Umkrystallisiren oder nochmalige Verbindung mit Bleioxyd ꝛc.

Die Chelidonsäure bildet kleine Krystalle, schmeckt stark sauer, erfordert 160 Th. kaltes und 26 Th. kochendes Wasser zur Auflösung und ist in Alkohol sehr schwer löslich. In der mit etwas Salpetersäure versetzten Auflösung der Chelidonsäure bringt die salpetersaure Bleilösung augenblicklich einen in feinen Nädelchen bestehenden Niederschlag hervor, welcher der bewegten Flüssigkeit Seidenglanz ertheilt, sich schnell absetzt und sich nur in starker Salpetersäure beim Erwärmen auflöst. Dieses Verhalten ist sehr ausgezeichnet. Mit den Basen bildet die Chelidonsäure eigenthümliche Salze.

Pyrrhopin, von Probst Chelerythrin genannt, wird nach letzterm gewonnen, wenn man die Wurzel oder den nach dem Ausziehen mit Soda bei der Säurebereitung gebliebenen Rückstand mit Wasser, welches mit Vitriolsäure angesäuert wurde, extrahirt. Den Auszug fällt man mit Ammoniak, süßt den erhaltenen Niederschlag aus, befreit ihn durch Pressen möglichst von Feuchtigkeit und behandelt ihn noch feucht mit schwefelsäurehaltigem Alkohol. Von dem mit Wasser versetzten alkoholischen Auszug wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgesüßt, schnell bei gelinder Wärme getrocknet, zerrieben und mit Äther ausgezogen, welcher vorzüglich Chelerythrin auflöst. Wird der Äther durch Verdunsten entfernt, so bleibt eine terpentinartige grünliche Masse zurück, die, mit möglichst wenig Salzsäure und Wasser behandelt, unter Zurücklassung einer harzartigen Substanz, eine tiefrothe Auflösung liefert, die man zur Trockne verdampft und mit Äther auswäscht, in welchem das salzsaure Chelerythrin unlöslich ist. Man löst jetzt letzteres in wenig kaltem Wasser auf, wobei salzsaures Chelidonin ungelöst bleibt, dampft ab und wiederholt dieses Verfahren so lange, als sich noch salzsaures Chelidonin abscheidet. Zuletzt löst man den Rückstand in absolutem Alkohol, wo man bei der freiwilligen Verdampfung die salzsaure Verbindung erhält, aus welcher man, nachdem sie in Wasser aufgelöst worden ist, durch Ammoniak das Chelerythrin niederschlägt, das, in Äther aufgelöst, nach dem Verdunsten des letztern rein erhalten wird.

Das Chelerythrin erscheint aus seinen Verbindungen mit Säuren durch Alkalien gefällt, als graulichweißer käsiger Präcipitat. Dieser ist, in sehr gelinder Wärme getrocknet, zerreiblich, sein Staub erregt heftiges Niesen und Schnupfen. Aus seiner Auflösung in Äther bleibt es beim Verdunsten als terpentinartige Masse zurück, die mit der Zeit zur glänzenden zerreiblichen Masse erhärtert. Aus absolutem Alkohol erhält man es in warzigen Krystal-

Digitized by Google

len, welche sich beim Trocknen bräunen und die Durchsichtigkeit verlieren. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Äther aber leicht löslich, eben so in fetten und ätherischen Ölen in der Wärme; es schmeckt kaum bitter, aber äußerst brennend und scharf. In der Wärme erweicht es, zerfließt und verbrennt in stärkerer Hitze vollständig unter Entwicklung von Ammoniakdämpfen. Mit Säuren übergossen, färbt es sich prachtvoll oranienroth und bildet mit vielen so gefärbte Lösungen, indem seine Salze sich durch diese Farbe auszeichnen und zum großen Theil in Wasser löslich sind. Die löslichen Salze haben den brennend scharfen Geschmack des Chelerythrins in noch höherem Grade und wirken schon in geringen Gaben wie die narkotisch scharfen Gifte. Galläpfeltinktur und Bleiessig bewirken aber darin keine Niederschläge. Auf Cureuma wirkt das reine Chelerythrin nicht.

Chelidonin. Zur Darstellung desselben wird der bei Bereitung des Chelerythrins erhaltene, mit Äther digerirte Ammoniakniederschlag in möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser aufgelöst, der Lösung das Doppelte concentrirter Salzsäure zugemischt, der nach einiger Zeit in der Auflösung entstehende Niederschlag auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, zur Entziehung der Säure mit ammoniakhaltigem Wasser digerirt, nach Entfernung der ammoniakalischen Lösung in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und aufs neue durch Salzsäure, wie oben, präcipitirt. Man digerirt nun den jetzt fast weißen Niederschlag aufs neue mit Ammoniakflüssigkeit, löst ihn alsdann in schwefelsäurehaltigem Wasser auf, fällt die Lösung durch Ammoniak, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, löst ihn in starkem Alkohol, wo nach dem Erkalten und Verdunsten Chelidonin in farblosen Täfelchen krystallisirt. Vortheilhafter ist das Chelidonin, da es viel Alkohol zur Auflösung erfordert, in Essigsäure aufzulösen; beim Verdunsten der Essigsäure wird das Chelidonin in schönen ausgebildeten Krystallen erhalten. Durch Wiederlösen der Mutterlauge in Wasser und Verdunsten erhält man das Weitere; das Letzte fällt man durch Ammoniak, reinigt dieses durch Lösen in Alkohol und Krystallisiren. Werden die Flüssigkeiten, aus denen man durch concentrirte Salzsäure das Chelidonin gefällt hat, mit Ammoniak niedergeschlagen, der Niederschlag in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und aufs neue mit Ammoniak präcipitirt, so erhält man noch etwas Chelidonin. Auf ähnliche Weise erhält man das Chelidonin aus dem Ammoniakniederschlag im Krautsafte.

Mit dem Chelerythrin und Chelidonin fallen zugleich erdige Bestandtheile, etwas Chelidoranthin, in Äther lösliche, in Alkalien unlösliche harzige Substanz, eine dergleichen braune in Ammoniak lösliche, durch Säuren daraus fällbare Substanz und braune, in Wasser lösliche, mit Metalloxyden und Erden schwer lösliche Verbindungen erzeugende Substanz nieder. Im Niederschlag des Krautsafts findet sich eine große Menge phosphorsauren Kalks, phosphorsauren Bittererde-Ammoniaks und stets auch Chelidonsäure.

Polex stellt die beiden im Chelidonium enthaltenen Alkaloide auf die Weise dar, daß er die getrockneten und verkleinerten Wurzeln mit Alkohol

Digitized by Google

erschöpft, dem filtrirten Auszug Wasser zusetzt und den Alkohol abdestillirt, den Rückstand erkalten läßt, das ausgeschiedene Weichharz absondert, mit kohlensaurem Natrum präcipitirt, den entstandenen Niederschlag mit kaltem Wasser auswäscht, trocknet, denselben in Alkohol kochend auflöst, wo aus der nicht zu verdünnten filtrirten Auflösung nach dem Erkalten der größte Theil des Chelidonins herauskrystallisiren wird. Durch Verdunsten des Alkohols und Krystallisiren erhält man den Rest. Man reinigt das Chelidonin durch öfteres Umkrystallisiren. Aus der rückständigen Mutterlauge und den Abwaschflüssigkeiten krystallisirt alsdann beim freiwilligen Verdunsten mit dem kleinen noch darin befindlichen Rest von Chelidonin das Pyrrhopin heraus, sich theils auf die Krystalle des Chelidonins absetzend, theils sich als schwärzliche runde Scheibchen an den Wänden absondernd. Das Pyrrhopin befreit man durch Auslesen von dem Chelidonin und reinigt es durch wiederholtes Auflösen in Alkohol. Auch Reuling (s. Ann. d. Ph. 29. S. 131) hat Chelidonin, jedoch nur in geringer Menge, aus der Wurzel des Chelidoniums erhalten.

Das Chelidonin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Krystallen, ist unlöslich in Wasser, löslich in gewöhnlichem und absolutem Alkohol und Äther, aus welchen heißen Auflösungen es beim Erkalten leicht wieder herauskrystallisirt. Verdünnte Säuren verbinden sich damit zu leicht krystallisirbaren, farblosen Salzen, aus denen das Chelidonin durch Alkalien als voluminöse, käsige Masse gefällt wird, welche nach einiger Zeit unter Volumenverminderung körnig krystallinisch erscheint. Die Chelidoninsalze sind größtentheils löslich in Wasser, reagiren sauer; schwächere Säuren scheiden sich schon bei gelinder Wärme ab. In der Wärme schmilzt es wachsartig, entwickelt beim Verbrennen Ammoniakdämpfe und hinterläßt wenig Kohle. Thierkohle nimmt es aus seinen Salzlösungen weg. Das Chelidonin für sich hat nur einen scharfen, nicht bittern Geschmack; seine Salze hingegen zeigen neben dem scharfen auch einen bittern Geschmack. Nach Reuling ist das Chelidonin, mit Wasser destillirt, flüchtig. In fetten und ätherischen Ölen ist es in der Wärme leicht löslich. — Das schwefelsaure Chelidonin, welches man durch Lösen des Chelidonins in verdünnter Vitriolsäure, Verdunsten, Wegnehmen der überschüssigen Säure durch Äther, Lösen in absolutem Alkohol und Verdunsten leicht in Krystallen erhält, trocknet bei etwas warmer Luft zur gummiartigen Substanz ein, die sich leicht in Wasser und Alkohol löst. — Salzsaures Chelidonin stellt man dar durch Lösen des Chelidonins in möglichst wenig salzsaurem Wasser, Verdampfen zur Trockne, Verjagung der überschüssigen Säure durch Wärme, Waschen mit Äther, Auflösen in Wasser und Verdunsten, wo es sich in feinen Krystallen ausscheidet. Es reagirt, wie die andern Verbindungen, mit Säuren sauer, schmeckt bitter und ist in 325 Th. W. bei 18° löslich.

Chelidoxanthin. Dasselbe findet sich in Wurzel, Kraut und Blüthe der Pflanze. Um es darzustellen, zieht man die zur Bereitung der Basen mit Schwefelsäure behandelte Wurzel wiederholt mit kochendem Wasser aus, so lange sich dieses gelb färbt, versetzt die Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung, so

Digitized by Google

lange Niederschlag entsteht, entfernt diesen und fügt noch viel überschüssige Bleizuckerlösung bei. Das Blei wird sodann durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Schwefelblei wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis letzteres nur noch schwach sauer reagirt und einen bittern Geschmack und gelbe Farbe annimmt. Das Schwefelblei wird nur so lange mit Wasser ausgekocht, als sich letzteres gelb färbt; die gelben Flüssigkeiten werden zur Trockne verdampft; der Rückstand wird fein gerieben, mit Ammoniak digerirt, das darin Unlösliche mit Äther ausgezogen und die so behandelte Masse jetzt mit absolutem Alkohol erschöpft, der zuletzt ein braunes Pulver zurücklässt. Die absoluten alkoholischen Lösungen werden verdunstet, nochmals kalt mit verdünnter Vitriolsäure, dann Ammoniak und später mit Äther ausgewaschen, und so das Chelidoranthin rein als gelbe zerreibliche Masse erhalten, die durch Lösen in heißem Wasser und langsames Verdunsten (jedoch schwierig) in Krystallen erhalten wird. — Aus dem aufgekochten Krautsaft wird es erhalten, indem man denselben mit Bleiessig ausfällt, diesen im Überschuß zusetzt und nun wie vorhin verfährt. — Das Chelidoranthin wird aus der Wurzel durch kochendes Wasser, besonders zuletzt, ausgezogen; mit Schwefelblei fällt es nieder, die Waschwasser laufen anfangs farblos von diesem ab; sobald aber die Säure ausgewaschen ist, wird es wieder vom Wasser gelöst, leichter jedoch von heißem Wasser oder Alkohol. Ammoniak, Schwefelsäure und Äther entziehen fremde Substanzen; absoluter Alkohol löst es auf und läßt noch etwas fremde Substanz zurück.

Das Chelidoranthin erscheint als eine gelbe, bröckliche Masse, die nur schwierig krystallisirt. In kaltem Wasser und Alkohol ist es schwer, leichter in heißem Wasser und wässerigem Alkohol löslich, aber unlöslich in Äther. Es ist außerordentlich bitter; seine Lösungen sind intensiv gelb, die gelbe Farbe erleidet durch Säuren und Alkalien keine Veränderung; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht auf, die Lösung erscheint, mit Wasser verdünnt, gelb, und auf Zusatz von Ammoniak entsteht nur wenig Niederschlag. Von Gallustinktur wird die wässerige Lösung nicht gefällt. Es gehört höchst wahrscheinlich zu den wirksamen Bestandtheilen des Chelidoniums.

Das über die Pflanze destillirte Wasser besitzt keine Schärfe; wird Kalk zugesetzt, so enthält das Destillat viel Ammoniak, bei Zusatz von doppelt schwefels. Kali aber Essigsäure.

Extractum Chinae (1. B. S. 679). Sertürner (s. Ann. d. Ph. 29. S. 222) betrachtet das oben im 1. B. S. 505 beschriebene Chinoidin als den eigentlichen Repräsentanten der China. Dasselbe ist als ein eigenthümliches, durch Harz und Extractivstoff verunreinigtes Alkaloid oder als durch diese schwach aciden Körper verlarvtes Chinin, folglich als eine eigenthümliche Salzbasis zu betrachten. Sertürner versuchte Alles, aber vergeblich, das Chinoidin zu reinigen; er erhielt nur ein hellgelbes harziges Alkaloid, das eine größere Capacität für die Säure zeigt, als das Chinin.

Das kalt bereitete Extract. Chinae regiae erfordert bekanntlich ein öfter wiederholtes Auflösen in Wasser und Verdampfen, wenn es eine ganz klare

Digitized by Google

Auflösung geben soll. Nach den Versuchen von Geißler (Arch. d. Ph. 13. S. 218) sind besonders die zuletzt mit dest. Wasser bereiteten Auszüge der Rinde am schwersten zu klären. Vortheilhaft ist es daher, die verschiedenen Auszüge besonders abzudampfen, das erhaltene Extract durch Auflösen und Filtriren zu klären und dann sämmtliche Extracte zu vermischen. Der erste Auszug von der Rinde, der nur abgegossen, nicht abgepreßt wird, erfordert nur eine einmalige Auflösung und Filtration, der abgepreßte dagegen eine 2malige gleiche Behandlung. Beim zweiten abgepreßten Auszug ist eine 4malige und beim dritten und vierten eine 6malige Auflösung, Filtration und Abdampfung nöthig, um ein in Wasser klar auflösliches Extract zu erhalten.

Extract. Gentianae (1. B. S. 693). Man kann zur Darstellung dieses Extracts die ganzen Wurzeln mit Wasser übergießen und sie in einem verschlossenen Gefäße so lange der Wirkung des Wasserdampfs aussetzen, bis sie so weich wie eine gekochte Kartoffel geworden sind. Die extractiven Theile lösen sich völlig auf; die Flüssigkeit bleibt klar und nur die abgepreßte Flüssigkeit erfordert eine Klärung.

Das von Henry aus der Enzianwurzel dargestellte Gentianin (s. 1. B. S. 698) verdankt seinen bittern Geschmack, wie Trommsdorff und Leconte dargethan haben, einer andern, ihm mechanisch anhängenden Substanz, die sich leicht davon trennen läßt, in welchem Fall es dann völlig geschmacklos zurückbleibt. In diesem reinen Zustande wird es nach Leconte (s. Ann. d. Ph. 25. S. 202) erhalten, wenn man die gepulverte und getrocknete Enzianwurzel wiederholt mit Alkohol von 40 erschöpft, die filtrirten Flüssigkeiten destillirt, den Rückstand mit Wasser behandelt, welches den Bitterstoff, die freie Säure und den Zucker auflöst und die fette Materie mit Gentianin (welches Leconte mit dem Namen Gentisin bezeichnet) zurückläßt. Aus diesem vorher gewaschenen Rückstand nimmt kochender Alkohol von 30 das Gentianin auf, das beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt und von dem noch anhängenden wenigen Öl durch Äther befreit, sodann durch nochmaliges Umkrystallisiren in vollkommen reinen, schönen, gelben Krystallen gewonnen wird. Dieses reine Gentianin ist außerordentlich leicht, geschmacklos, auf den Organismus ohne Wirkung und erleidet an der Luft keine Veränderung. Den Bitterstoff der Enzianwurzel stellt man nach Dulk (Arch. d. Pharm. 15. S. 255) auf die Weise dar, daß man den alkoholischen Auszug zur Extractdicke bringt, das Extract mit Wasser auszieht, den Auszug mit Hefen in Gährung setzt, um den Zucker zu zerstören, nach deren Beendigung die Flüssigkeit durch Leinwand seiht und mit Bleizuckerlösung so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Die vom Niederschlag abfiltrirte, stark bitter schmeckende Flüssigkeit wird mit Bleiessig und dann mit Ammoniak in ganz geringem Überschuß versetzt, wobei der Bitterstoff fast ganz in den entstehenden gelben Niederschlag übergeht, der mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Fließpapier gepreßt, dann mit destill. Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Nach vollständiger Zersetzung erwärmt man die Mischung, filtrirt, wäscht den Niederschlag aus und dampft das Filtrat

Digitized by Google

bei gelinder Wärme zur Trockne ab. Den Rückstand löst man in Alkohol von 0,82, welcher etwas Gummi zurückläßt, und verdunstet gelinde. — Der so erhaltene Bitterstoff ist eine klare braungelbe Masse, die, gut und vorsichtig ausgetrocknet, sich zu einem gelben Pulver zerreiben läßt, das aber an der Luft bald wieder feucht wird und zu einer extractähnlichen Masse zusammenfließt. Es besitzt den höchst bittern Geschmack der Gentiana, scheint im absoluten Alkohol nur wenig löslich zu seyn, dessen Auflöslichkeit darin sich aber mit dem Wassergehalt des Alkohols vermehrt. Von Wasser wird es in jedem Verhältniß aufgenommen; die Auflösung röthet Lakmuspapier. Es gibt beim Verbrennen keine Spur von Ammoniak, und die Eigenschaft, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen, ist nicht durch einen Rückhalt von Salzen bedingt.

Das über Enzianwurzeln destillirte Wasser soll einen weinigen und eckelerregenden Geruch besitzen und nach mehrmaliger Cohobation Eckel und selbst eine gewisse Trunkenheit verursachen. Leconte erhielt von 1 Theil getrockneter gemahlener Wurzel, die 24 Stunden mit der Hälfte Wasser befeuchtet war, im Dampfapparat 4 Theile eines hellen destillirten Wassers von starkem Geruch und piquantem Geschmack.

Extract. Hellebor. alb. (1. B. S. 702). Ein von Soubeiran mit dem Namen medizinisches Veratrin bezeichnetes Präparat wird nach Righini (Annal. d. Pharm. 25. S. 234) auf folgende Weise dargestellt: 4 Pfd. Sabadillsamen werden mit 20 Pfd. Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit abgegossen und diese für sich aufbewahrt; die Sabadillsamen werden nun zerstoßen, so daß die eigentlichen hirsekorngroßen Samenkörner gut zerquetscht werden; hierauf kocht man sie mit 20 Pfd. Wasser, das ½ Unze Weinsäure enthält, bis auf die Hälfte der Flüssigkeit ein, macht eine 2te Abtheilung mit derselben Wassermenge, die nur 2 Drachmen Säure enthält, bis zu 6 Pfund flüssigen Rückstand, preßt gut aus und verdampft die vereinigten Flüssigkeiten zur Syrupsconsistenz. Man mischt nun die durch Digestion erhaltene Flüssigkeit damit, concentrirt etwas und setzt nach und nach unter Umrühren ein Pfund concentrirtes Ammoniak zu, sammelt den nach Verlauf von 3 Tagen sich absetzenden Niederschlag auf einem Filter, läßt ihn gut abtröpfeln, verdampft die braune Flüssigkeit wieder zur Syrupsconsistenz, setzt die Hälfte des bei der ersten Operation angewendeten Ammoniaks in kleinen Antheilen hinzu, trennt den jetzt schon nach 2 Tagen entstehenden Präcipitat, vereinigt ihn mit dem ersten, zerreibt ihn schwach ausgetrocknet mit ½ Unze chemisch reiner Thierkohle und digerirt ihn nun mit 2 Pfd. Alkohol von 40° 3 Stunden lang. Die halb erkaltete alkoholische Tinktur wird in einem verschlossenen Glastrichter filtrirt und der Rückstand mit 1 Pfd. Alkohol wieder eben so lang digerirt. Beim Filtriren und Erkalten der alkoholischen Auszüge erhält man eine braune Flüssigkeit, woraus sich eine weißliche pulverige Substanz absetzt. Man zieht nun von der ohngefähr 3 Pfd. betragenden Tinktur durch Destillation im Wasserbade 30 Unzen Alkohol ab, verdampft den Rückstand zur Consistenz eines dicken Extracts, welches jetzt das

Digitized by Google

medizinische Veratrin beim Festwerden und Zerreiben als bräunliches Pulver darstellt. Dasselbe ist von harzartigem Ansehen, von außerordentlich brennendem Geschmack, beinahe dem einer ätzenden Substanz ähnlich; ein Parcellchen, auf die Zunge gebracht, erzeugte darauf eine Aufschärfung der Haut, so wie auch der Unterlippe an dem Theil, welchen das Veratrin, mit Speichel gemischt, berührt hatte. Simon (s. pharm. C. B. 1837. S. 191) hat in Veratr. alb. 2 neue Alkaloide aufgefunden, wovon das eine die auffallende Eigenschaft besitzt, daß es aus seinen Auflösungen in Essigsäure oder Phosphors. durch Schwefels. und schwefels. Salze gleich dem Baryt niedergeschlagen wird, weßhalb er ihm den Namen Barytin gegeben hat. Das zweite von ihm entdeckte Alkaloid soll sich in vielen Eigenschaften dem Veratrin anschließen.

Extractum Hyoscyami (1. B. S. 707). Die von Jahn über die narkotischen Extracte und namentlich über das Bilsenkrautextract gemachten Erfahrungen sind bereits oben, wo von den Extracten im Allgemeinen die Rede war, angeführt worden.

Extractum Ipecacuanhae (1. B. S. 710). Durch Digestion der fein gepulverten Ipecacuanha mit 6 Theilen Äther wird derselben 2 Proc. eines braungelben fetten und öligen Stoffes entzogen, der zwar keinen Geschmack hat, aber einen sehr starken Geruch besitzt, welcher besonders in der Wärme unausstehlich wird. Die von diesem fettigen Stoff befreite Wurzel hat durch diese Behandlung nichts von ihren wirksamen Bestandtheilen verloren.

Extractum Liquiritiae (1. B. S. 718). Der nach der Pr. Pharmac. bereitete Succ. liq. dep. gibt kein in Wasser sich klar auflösendes Präparat, da beim Austrocknen eine Veränderung nicht wohl zu vermeiden ist. Rollt man das zur Pillenconsistenz abgerauchte Produkt aus, so trocknet es schwer; trocknet man bis zur Pulverform ein, so löst sich das Präparat nicht mehr klar auf. Am besten ist steife Extractconsistenz, in welcher Form sich das Präparat auch gut hält. Durch Anrühren des Succ. liquir. mit Wasser und Coliren kann man keine klare Flüssigkeit erhalten; dagegen führt Absetzenlassen der durch kaltes Wasser verdunnten Flüssigkeit, Abgießen des klaren u. s. w. zum Ziele. Auflösen in heißem Wasser, Verdünnen mit kaltem Wasser, Absetzenlassen u. s. w. gibt eine nicht ganz klare Flüssigkeit und ein Präparat, welches leicht trocknet und sich gut in Stangen hält. Geisler (Pharm. Zeitung 1838. Nr. 18) übergießt einen Theil rohen Süßholzsaft mit 3 Theilen kaltem Wasser, rührt das Ganze bis zur erfolgten Auflösung, verdünnt solche mit 9 Th. kaltem Wasser und läßt Alles ruhig stehen. Nach 24 Stunden kann man fast die Hälfte der Flüssigkeit klar auf ein wollenes Colatorium abgießen. Der trübe Rückstand wird auf einen durchnäßten wollenen Spitzbeutel gebracht und das Durchlaufende so lange zurückgegossen, bis es klar abläuft. Man bringt die klare Flüssigkeit im Wasserdampfbade zur steifen Extractconsistenz. Um Succ. liquir. in Stangenform oder Pulver zu bereiten, verfahrt man ebenso, nur daß man zur ersten Auflösung heißes

Digitized by Google

statt kaltes Waſſer nimmt und die Abdampfung bis zum erforderlichen Grad treibt.

Extractum Myrrhae (1. B. S. 724). Heimpel (Jahrb. f. prakt. Pharm. I. S. 80) übergoß Myrrhe in ganzen Stücken mit der sechsfachen Menge deſtillirten Waſſers und ließ das Gemenge bei einer 20° nicht überſteigenden Temperatur 8 Tage lang unter öfterem Umrühren in Berührung. Nachdem ſich nun die gummigen Theile zu einer milchigen Flüſſigkeit gelöſt hatten, wurde die Flüſſigkeit durch ein Colatorium geſeiht, dann auf ein Filter von weißem Fließpapier gebracht und das ganze klare Filtrat im Dampfbad in einer Abrauchſchale bis zur Conſiſtenz eines Syrups verdunſtet. Hierauf wurde das ſo weit concentrirte Extract mittelſt eines großen Haarpinſels auf eine im Dampfbade erhitzte Porcellanplatte geſtrichen, wo das noch beim Extract befindliche Waſſer bald verdunſtete, und das ganz trocken abſpringende Extract nun mit einem Federbarte geſammelt und gleich wieder eine friſche Portion der Löſung aufgetragen werden konnte. Heimpel verſichert, daß, ſo umſtändlich dieſes Verfahren vielleicht erſcheinen mag, es doch nur geringe Mühe verurſache. Das auf dieſe Weiſe bereitete Extract ſtellt eine blättrige, gelbe, glänzende, leicht zerbrechliche und zerreibliche Maſſe dar, die ſich zerrieben ziemlich leicht in Waſſer löſt, und deren Löſung den eigenthümlichen Geruch und Geſchmack der Myrrhe beſitzt.

Extractum nicotianae (1. B. S. 725). Aus den Unterſuchungen von Henry und Boutron-Charlard über das Nicotin und Nicotianin geht hervor, daß das Nicotin ſeine alkaliſche Natur nicht dem Ammoniak verdankt, daß es auch nicht erſt durch die Einwirkung der Alkalien auf den Tabak gebildet wird, ſondern in dieſen ſchon präexiſtirend an eine Säure gebunden iſt. Sie ſtellten das Nicotin folgendermaßen dar: Ein Gemenge von 500 Grammen Rauchtabak, 6 Litres Waſſer und 200 Gram. Ätznatrum wird in eine mit Schlangenrohr und Vorlage verſehene Retorte gebracht, in welcher letzteren 30—40 Gr. mit dem 3fachen Gew. Waſſer verdünnte Schwefelſäure enthalten ſind, und allmählig bis zum Kochen erwärmt. Sobald 2½—3 Litres Flüſſigkeit übergegangen ſind, wird das Deſtillat, welches man immer leicht ſauer erhalten muß, im Waſſerbade auf 100 Gr. eingedampft, filtrirt, mit Ätznatrum im Überſchuß verſetzt und vorſichtig aus einer kleinen Glasretorte deſtillirt. Das jetzt erhaltene Deſtillat iſt farblos, ſehr flüchtig, ammoniaklich riechend und ſtechend ſchmeckend. Man bringt es im Vacuo zur Syrupsdicke, wobei das Ammoniak ſich entwickelt und eine leicht bernſteinfarbige Flüſſigkeit erhalten wird, in welcher ſich nach einigen Tagen kleine, dem chlorſauren Kali ähnliche Kryſtallblättchen zeigen. — Zur Prüfung des Nicotins auf völlige Freiheit von Ammoniak braucht man nur eine kleine Menge Nicotin in einer Chlorlöſung unter einer kleinen Glasglocke 12—15 Stunden ſtehen zu laſſen, wo bei Gegenwart von Ammoniak ſich Stickſtoffblaſen entwickeln, bei Abweſenheit deſſelben aber keine Gasentwicklung ſtatt findet. — Die Kryſtalle des ſo dargeſtellten reinen Nicotins laſſen ſich nur bei beträchtlicheren Quantitäten abſondern, da ſie zu ſchnell Feuch-

Digitized by Google

tigkeit anziehen; man verschafft sich jedoch leicht welche, wenn man einige Tropfen Nicotin auf einer Glasplatte ins Vacuum bringt. Das spec. Gew. des Nicotins ist = 1,048. In der Kälte ist es fast geruchlos, schmeckt aber außerordentlich scharf und kaustisch. 100 Theile beinahe krystallinisches Nicotin sättigen 19 Th. trockne Schwefelsäure, demnach bei weitem mehr als andere Alkaloide.

Extractum opii (1. Bd. S. 728). Herberger und Märklin (Jahrb. für prakt. Pharm. 1838. S. 200) nehmen zur Bereitung dieses Extracts in ganz dünne Scheiben geschnittenes Opium; diese werden schichtenweise in einem kleinen Siebe ausgebreitet, und letzteres so in eine Schüssel mit Wasser gestellt, daß der Wasserspiegel sich nur einige Linien über das Opium erhebt. In 2 Tagen ist das Opium bei mittlerer Temperatur vollständig ausgezogen, und man kann den Auszug leicht durch Abseihen von dem geringen Bodensatz trennen. Die Opiumscheiben selbst behalten ihre Form, trocknen leicht aus, und man erleidet weniger Verlust an Zeit und Material, als nach dem gewöhnlichen Verfahren.

Extract. Papav. Das aus den Mohnköpfen bereitete Extract ist hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung dem Extr. op. aq. nach Winkler (B. Rep. 9. S. 1) sehr ähnlich. Derselbe bereitete es auf die Weise, daß er 392 Unzen sogleich nach der Erndte des Samens in gelinder Wärme völlig ausgetrocknete, von allen Samen sorgfältig befreite, gröblich zerstoßene Kapseln des blausamigen Mohns mit 170 Pfd. (à 12 Unzen) Alkohol von 80° 24 Stunden bei 40—50° R. digerirte, das Gemisch hierauf bis zum Sieden erhitzte, diese Temperatur 1 Stund lang unterhielt, die Flüssigkeit abseihte, den Rückstand auspreßte und den Auszug filtrirte. Dieser Auszug war völlig klar, von gesättigt brauner Farbe, schwach narkotisch riechend und eigenthümlich bitter schmeckend. Durch Destillation wurden 98 Pfd. Alkohol wieder erhalten, der jedoch einen üblen Beigeruch besaß; der Rückstand von der Destillation wurde aber bis zur starken Extractconsistenz abgedampft, das 34 Unzen betragende Extract zur Trennung des nicht in Wasser löslichen Antheils mit 64 Unzen siedendem destillirtem Wasser unter Umrühren in Berührung gelassen, die Lösung noch heiß durch ein nicht zu dichtes Tuch colirt, der darauf bleibende Rückstand mit heißem dest. Wasser ausgewaschen, sämmtliche Flüssigkeiten, vereinigt, im Wasserbade zur starken Syrupdicke eingedampft und dieses Extract nach dem vollständigen Erkalten mit 4 Pfd. kaltem dest. Wasser ausgezogen. Durchs Verdunsten des zuvor filtrirten wässerigen Auszugs im Wasserbade wurden nun 15¼ Unzen eines in jeder Menge 80procentigen Alkohols oder dest. Wassers äußerst leicht und ohne irgend einen Rückstand lösliches Extract von sehr starker Extractconsistenz und dunkelgelber Farbe erhalten, welches stark bitter, narkotisch, aber nicht lange andauernd schmeckte und einen dem des Süßholzwurzel-Extracts ähnlichen Geruch zeigte. Beim längern Aufbewahren schied sich in diesem Extract etwas Weniges einer krystallinischen Verbindung aus, welche sich als unreines Narcein zu erkennen gab.

Digitized by Google

Phlorrhizin (1. Bd. S. 728). Nach Herberger (Jahrb. d. prakt. Ph. 1838. S. 88) läßt sich das rohe Phlorrhizin durch Digestion mit Bleioxydhydrat und mäßig starkem Alkohol am schnellsten reinigen. Das Extract, welches man als Rückstand bei der Bereitung des Phlorrhizin erhält, ist intensiv bitter und adstringirend und dem Kino und Extr. ratanh. sehr ähnlich.

In der Rinde des Mehlbirnbaums Pyrus Aria, dee in den bergigen Gegenden des südlichen Italiens einheimisch ist, und wo die Rinde als Fiebermittel gebraucht wird, will Zanon (B. Rep. 12. S. 272) ein Alkaloid gefunden haben, welches er mit dem Namen Pyrarin bezeichnete. Dasselbe ist von strohgelber Farbe, reagirt alkalisch und verbindet sich mit Säuren zu eigenthümlichen Salzen.

Extractum pulsatillae (1. B. S. 750). Bei Einwirkung concentrirter Salzsäure und der Alkalien auf Ammonium entsteht durch Zersetzung von 1 At. Wasser Anemoninsäure, die als eine spröde durchscheinende braune Masse erscheint, in Wasser leicht löslich ist, sauer schmeckt und die Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt. — Aus dem destillirten Wasser der Anemone nemorosa scheidet sich neben dem Anemonin noch eine andere weiße Substanz aus, welche saure Eigenschaften besitzt und Anemonsäure (verschieden von Anemoninsäure) genannt worden ist. Diese ist ein leichtes, sehr voluminöses, flüchtiges Pulver, welches in Wasser kaum löslich ist und durch Alkalien in 2 Substanzen zerlegt wird, von denen sich die eine in Kali löst, die andere mit demselben eine unlösliche Verbindung bildet. Außerdem enthält das destillirte Wasser der Anemonen ein hellgelbes, scharf riechendes und etwas milder schmeckendes Öl, welches schwerer als Wasser ist und sich bei Zutritt von Luft zuerst in Anemonin und später in Anemonsäure verwandelt.

Extractum quassiae (1. B. S. 731). Nach Wigger (Ann. d. Ph. XXI. S. 40) soll sich das von Winkler dargestellte Quassiabitter noch nicht im Zustande völliger Reinheit befinden, auch keine basischen Eigenschaften besitzen und durch Quecksilbersublimat nicht gefällt werden. Wigger stellt es auf die Weise dar, daß er die bis auf ⅓ des Gewichts vom angewandten Holz abgedunstete Abkochung desselben mit Wasser mit gelöschtem Kalk vermischt, nach 24 Stunden den Kalkbrei durch Filtration von der Flüssigkeit trennt, diese fast bis zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit 80procentigem Alkohol auszieht, den Alkohol wieder abdestillirt und den Rückstand verdunstet, wo eine hellgelbe, aus Quassiabitter, Farbstoff ꝛc. bestehende Masse erhalten wird. Diese muß jetzt so oft in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit viel Äther vermischt, die dadurch abgeschiedene braune Substanz abfiltrirt und die Flüssigkeit verdunstet werden, bis das Quassiabitter farblos und rein erscheint. Aus den durch Äther abgeschiedenen Massen läßt sich durch bloße Extraction mit viel Äther oder besser nach dem oben erwähnten Verfahren noch eine Portion Quassiabitter gewinnen. Das reine Quassiabitter (Quassiin, Quassit) bildet weiße undurchsichtige Prismen, zu deren Bildung aber Wasser nöthig ist, obgleich die Krystalle selbst

Digitized by Google

kein Wasser enthalten. Die Wirkung des Wassers scheint darin zu bestehen, daß es den Alkohol vollständig in sich aufnimmt. In dem officinellen Quassiaextract ist es unverändert enthalten. Übrigens hat Winkler (Rep. 43. S. 74) die Reinheit seines dargestellten Quassiabitters aufs neue behauptet und baldige Mittheilung seiner neueren Versuche versprochen.

In dem Quassiaextract erzeugt sich mit der Zeit Salpeter, und ich beobachtete mehreremale, daß sich aus demselben auch salpetrige Säure entwickelte.

Extract. Rhei (1. B. S. 734). Das von Geiger und Brandes dargestellte Rhein (s. 1. B. S. 735. 2. B. S. 26) ist, wie aus den Versuchen von Dulk über den wirksamen Bestandtheil der Rhabarber (s. Arch. d. Ph. 27. S. 26) zu erhellen scheint, nicht als ein unmittelbarer Bestandtheil der Rhabarber, sondern vielmehr als ein Produkt der Abscheidungsmethode anzusehen, wenn es gleich nicht weiter durch Schwefelsäure oder Salpetersäure verändert wird. Den reinen Rhabarberstoff, den Dulk ebenfalls mit dem Namen Rhein bezeichnet, trennt derselbe von der Gerbsäure, welche letztere schon der styptische Geschmack der Rhabarber zu erkennen gibt, auf folgende Weise: Zerschnittene Rhabarber wird mit einer durch 4 Th. Wasser verdünnten Ätzammoniakflüssigkeit ausgezogen, die Flüssigkeit durch ein leinenes Seihtuch gedrückt, letztere mit kohlensaurer Baryterde digerirt, bis fast alles Ammoniak verflüchtigt ist und die Eisensalze von der Flüssigkeit nicht mehr grün gefärbt erscheinen. Man läßt jetzt die Flüssigkeit durch Absetzen klären, filtrirt und leitet, um die Baryterde abzuscheiden, Kieselfluorwasserstoffgas, welches man durch Quecksilber in die Flüssigkeit treten läßt, hinein, bis sie stark sauer reagirt, dampft bei gelinder Wärme zur Trockne ab, sondert die gelbe Masse vom Quecksilber und schüttelt sie mit einer Auflösung von Ammoniak in Alkohol von 0,802. Die blutrothe Lösung, welche beim Filtriren ein gelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver von den Eigenschaften des von Geiger dargestellten Rheins hinterläßt, wird nun mit Bleiessig gefällt, der in der Farbe dem florentiner Lack gleichende Niederschlag abfiltrirt und mit dest. Wasser ausgewaschen, was sich jedoch nur durch Zusatz von etwas Ammoniak ohne größern Verlust bewerkstelligen läßt, da die Bleiverbindung in Wasser nicht unlöslich ist; der Niederschlag wird nun wiederholt zwischen Fließpapier ausgepreßt, getrocknet, zerrieben und mit Alkohol übergossen, worauf man ihn durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Der Alkohol, sich bald stark färbend, ließ, von dem Schwefelblei abfiltrirt, nach dem Abdampfen eine röthlichgelbe, mit spießigen Krystallen untermengte, hygroskopische Masse zurück, welche Dulk für reinen Rhabarberstoff erklärt. Später wendete derselbe zur ersten Ausziehung der Rhabarber nur warmes Wasser, zur zweiten verdünnte Ammoniakflüssigkeit an, verfuhr aber übrigens ebenso.

Dieses so dargestellte Rhein bildet eine rothgelbe, schwer krystallisirbare, an der Luft Feuchtigkeit anziehende und zu einer zähen Extractmasse werdende, nach Rhabarber schmeckende und riechende Masse, welche sich in Wasser und Äther,

Digitized by Google

am beſten aber in ſtarkem, jedoch noch waſſerhaltigem Alkohol, mit gelber bis rothgelber Farbe auflöſt. Sämmtliche Auflöſungen röthen Lakmuspapier, wirken aber nicht auf Eiſenſalze. In der Wärme ſchmilzt es, ſtößt ſtärker erhitzt einen hellgelben, nach Rhabarber riechenden Rauch aus, entzündet ſich, mit heller Flamme brennend und eine Kohle hinterlaſſend, die an offner Luft vollſtändig, ohne Aſche zu geben, verbrennt. Mit den Baſen gibt es rothgefärbte Verbindungen, von denen ſich vorzugsweiſe die mit dem Ammoniak ſich durch eine ſchön blutrothe Farbe auszeichnet. Mit Vitriolöl gibt es eine dunkelrothe Auflöſung, die durch Waſſer gelb wird und einen gelben Bodenſatz fallen läßt. Die Löſung in concentrirter Salpeterſäure iſt gleich anfangs gelb und trüb; auf Zuſatz von Waſſer gibt ſie nach einiger Zeit einen gelben Niederſchlag. Dieſe durch Einwirkung der Salpeterſäure, ſo wie durch Einwirkung der Luft während der Darſtellung (ſ. oben) aus dem Rhein entſtehende gelbe Subſtanz iſt nach Dulk's Meinung das Rhein von Geiger und Brandes. Schon in der Wurzel mag ſich der Rhabarberſtoff zum Theil in dieſes Geiger'ſche Rhein verändert haben, wahrſcheinlich iſt aber der größte Theil noch unverändert darin vorhanden. Die mediziniſchen Eigenſchaften der Rhabarber ſcheinen dem von Dulk dargeſtellten Rhein zuzukommen, da es den Verſuchen von Sachs zufolge purgirend wirkte.

Winkler (Rep. 15. S. 77) fand zur Beſeitigung des in der Rhabarber enthaltenen Gerbſtoffs das reine, aus Chloreiſen mittelſt Ammoniak dargeſtellte Eiſenoxydhydrat am geeignetſten. Mit einer entſprechenden Menge dieſes lufttrocknen Eiſenoxydhydrates wurde die wäſſerige Auflöſung des mit 80 Proc. Alkohol dargeſtellten Extractes von ruſſiſcher Rhabarber in einer porcellanenen Schale einige Zeit gekocht, wo ſich ſchon nach einigen Minuten die Auflöſung faſt gänzlich entfärbte, das Eiſenoxyd dagegen aber ſehr dunkel, beinahe ſchwarz erſchien. Letztere wurde nun durchs Filter getrennt, mit deſtillirtem Waſſer ausgewaſchen und im lufttrocknen Zuſtande mit ſtarkem Alkohol ausgekocht. Der filtrirte, goldgelb gefärbte, alkoholiſche Auszug ſchmeckte ſtark nach Rhabarber und hinterließ beim Verdunſten einen Rückſtand, der durch nochmalige Behandlung mit 94 Proc. Alkohol reinen, aber ſtark bitter ſchmeckenden, nicht auf Eiſenoxydſalze wirkenden Rhabarberſtoff darſtellte, welcher ſich in Ammoniakflüſſigkeit vollkommen mit dunkler rothbrauner Farbe löſte.

Das Geiger'ſche Rhein bezeichnet jetzt Brandes mit dem Namen Rhabarberſäure und hält es ebenfalls für ein Oxydationsprodukt des Dulk'ſchen Rheins, iſt aber auch der Meinung, daß es ſchon zum Theil ſich in der Wurzel bilden müſſe, da man es ſchon durch bloßen Äther ausziehen könne. Die Rhabarberſäure beſteht aus 35 At. Kohlenſt., 38 Waſſerſt. und 19 Sauerſtoff.

Als mediziniſches Präparat dürfte ſich jedoch der von Pfaff (Syſt. der Mat. med. III. S. 23 u. 17. S. 308) dargeſtellte Rhabarberſtoff am zweckmäßigſten eignen, da derſelbe alle wirkſamen Beſtandtheile des Rhabarber möglichſt unverändert enthält. Er wird auf folgende Weiſe dargeſtellt: Klein

Digitized by Google

geschnittene Rhabarber wird vollständig mit Wasser ausgezogen, der Auszug abgeraucht, das rückständige Extract abermals in Wasser aufgelöst, die Auflösung von dem bleibenden geringen Rückstand abgegossen, wieder vorsichtig bis zur Extractdicke gebracht und das erhaltene Extract mit absolutem Alkohol ausgezogen, wo nach dem Verdampfen desselben der Rhabarberstoff als eine dunkelbraune, glänzende, undurchsichtige Substanz von ganz eigenthümlich eckelhaft bittérem, kaum merklich zusammenziehendem Geschmack und eben so eigenthümlichem, etwas widrigem Geruch zurückbleibt. Dieses Präparat löst sich in Wasser, Alkohol und Äther unter gelber Färbung vollkommen auf, wird an der Luft feucht, reagirt weder sauer, noch alkalisch, gibt aber durch Reagentien einen Gehalt an Gerbstoff zu erkennen.

Farina. (1. B. S. 759.)

Der durch Alkohol aus dem Getreidemehl ausgezogene Kleber (1. B. S. 760) enthält noch fettige und harzige Theile. Er wird rein dargestellt, wenn man den rohen, auf die gewöhnliche Weise durch Kneten des Mehls mit Wasser erhaltenen Kleber in Essigsäure auflöst, die essigsaure Auflösung durch kohlensaures Ammoniak fällt, den sich als Schaum oben absetzenden Kleber mit viel Wasser auswäscht und trocknet. Der so dargestellte Kleber zeigte sich in 100 Theilen zusammengesetzt aus 52 Kohlenst., 7 Wasserst., 18,9 Stickstoff und 22,1 Sauerstoff.

Hefe, Gährungsstoff (1. B. S. 371). Die Hefe bildet sich während der Gährung aus stickstoffhaltigen, indifferenten, organischen Verbindungen. Die Substanzen, welche die Gährung hervorrufen, finden sich in den natürlichen Zuckersäften in der Flüssigkeit aufgelöst (s. 1. B. S. 292), und die Gährung beginnt in dem Augenblick, als die Flüssigkeit sich zu trüben und die Hefe sich auszuscheiden anfängt.

Cagniard de la Tour (Instit. 1836. 23. Nov.) hat die Veränderungen beobachtet, welche die organischen Stoffe bei der Hefenbildung erleiden, und gefunden, daß kleine platte Kügelchen gebildet werden, welche anfangs isolirt erscheinen, später sich aber vereinigen, so daß 3—4 zusammenhängen. Zugleich vermehrten sich die Kügelchen sehr bedeutend. Ist die Gährung beendigt, so besteht die Hefe, welche sich abgesetzt hat, aus zerrissenen Kügelchen, welche mit noch ganzen gemengt sind. Die ganzen Kügelchen haben noch die Kraft, die Gährung hervorzurufen; die zersprengten hingegen haben sie vollständig verloren. Dieses Zerspringen scheint aber mit einer vollständigen Zersetzung der Hefe zusammenzuhängen; denn in demselben Verhältnisse, als die Hefe die Thätigkeit verliert, die Gährung zu veranlassen, verschwindet der Stickstoffgehalt der unzersetzten Hefe, während zugleich Ammoniak gebildet wird. Cagniard de la Tour ist der Meinung, daß bei der Hefenbildung sich die Kügelchen fortwährend vermehren und bei ihrer Wirkung auf den Zucker Samen ausscheiden, welcher sogleich sich entwickelt. Schwann (Pogg. Ann. 41. S. 481) nimmt in Folge seiner microscopi-

Digitized by Google

schen Untersuchungen über das Ferment an, daß die Hefe oder das veränderte Gährungsmittel aus wirklichen pilzartigen Pflanzen bestehe, und glaubt, daß die Erscheinung der Gährung durch die Entwicklung dieser Pilze auf die Weise veranlaßt werde, daß der Pilz dem Zucker und dem stickstoffhaltigen Körper die zu seiner Ernährung und zu seinem Wachsthume nothwendigen Stoffe entziehe, wobei die nicht in die Pflanze übergehenden Elemente dieser Körper vorzugsweise sich zu Kohlensäure und Alkohol verbinden. Nach dieser Ansicht soll sich also die Hefe durch einen Vegetationsproceß fortwährend entwickeln; diese Hypothese wird aber schon, wie Löwig (Chemie der organischen Verbindungen S. 372) richtig bemerkt, durch den einzigen Umstand widerlegt, daß, wenn zu einer Zuckerlösung nicht so viel Gährungsstoff gesetzt wird, als nothwendig ist, den ganzen Zuckergehalt derselben in Alkohol und Kohlensäure zu verwandeln, eine Hefe erhalten wird, welche alle Gährungs-erregende Kraft verloren hat. — Auch Turpin hat sich mit diesem Gegenstand beschäftigt und ist der Meinung, daß über die vegetabile organisirte Existenz der Hefen-Bläschen kein Zweifel mehr stattfinden könne. Man müsse daher unter Gährung verstehen ein Zusammenwirken von Wasser und lebenden Körpern, die sich nähren und entwickeln durch Absorption eines Bestandtheils des Zuckers, indem sie daraus entweder Alkohol oder Essigsäure abscheiden: eine rein physiologische Wirkung, welche anfangt und endigt mit der Existenz von Infusorienpflänzchen oder Thierchen, deren Leben erst mit der totalen Erschöpfung der zuckerhaltigen, nährenden Materie aufhört, wornach sie sich als schleimiger Absatz oder als Hefe am Boden des Gefäßes ansammeln. — Berzelius (Lehrbuch VIII. 84) erklärt die obenangeführte Hypothese von Schwann für eine wissenschaftliche poetische Fiction und macht auf Ehrenberg's mikroscopische Versuche aufmerksam, nach welchen Niederschläge von unorganischen Stoffen, die keine krystallinische Beschaffenheit zeigen, aus Kügelchen bestehen, die sich auf verschiedene Weise aneinander reihen, in Folge der Cohäsiv-Attraktion der kleinsten Theilchen. Berzelius sagt, daß den Thonkügelchen, welche sich gleichfalls aneinander reihen, mit gleichem Rechte ein vegetabilisches Leben zugeschrieben werden könne, wie den Kügelchen der Hefe. — Die oben Seite 836 erwähnte Enthüllung des Geheimnisses der geistigen Gährung ist daher wohl nichts Anders, als eine von dem geistreichen Herausgeber der Annalen herrührende Satyre auf die jetzige Richtung von mikroscopischen Untersuchungen; ich glaubte sie jedoch nicht unerwähnt lassen zu dürfen, da solche von mehreren wissenschaftlich gebildeten Männern für möglich gehalten wurde.

Fel tauri (1. B. S. 766).

Aus den Untersuchungen von Demarçay über die Galle (s. B. Repert. 15. S. 262, Liebig's Annalen 27. S. 270) hat sich ergeben, daß die Ansicht der Alten von der Zusammensetzung der Galle, die sie für eine seifenartige Substanz erklärten, die richtige sey; denn er fand, daß %

Digitized by Google

von dem Gewicht der Galle eine wirkliche Natrumseife sind, welche leicht zu zersetzen und wieder zusammenzusetzen ist und die wechselnden, aber immer sehr kleinen Mengen anderer Substanzen aufgelöst hält. Das von Gmelin beschriebene Taurin, das Gallenharz, die Cholsäure ꝛc. sind, wie auch schon von Berzelius angedeutet wurde (1. B. S. 768), Zersetzungsprodukte der Galle. So wie man aus einer Natrumseife durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure die Fettsäure abscheiden und schwefelsaures Natrum erzeugen, oder durch essigsaures Blei ein fettsaures Bleioxyd fällen und in der Auflösung essigsaures Natrum bekommen kann, eben so wird aus der Galle durch verdünnte Schwefelsäure ꝛc. eine ölig-harzige Materie gefällt, welche sich wie eine organische Säure verhält, indem ein neues, auflösliches Natrumsalz erzeugt wird. Nur ist das aus der Galle Abgeschiedene von den gewöhnlichen Fettsäuren wesentlich verschieden; man hat es mit dem Namen Gallenbitter (da es sich durch einen bittern Geschmack auszeichnet), Gallenstoff bezeichnet; Demarçay ertheilt diesem Stoff den Namen Choleinsäure. Zur Darstellung dieser Säure versetzt man die Galle, in ihrem 10fachen Gewichte Wasser gelöst, mit 20 Proc. Schwefelsäure, welche vorher mit Wasser verdünnt worden ist und dampft bei gelinder Wärme ab, wo sich die Choleinsäure mit grüner Farbe und in der Consistenz des geflockten Olivenöls absetzt, aber noch mit etwas Cholesterin und Margarinsäure bedeckt erscheint. Sie zeigt nach Entfernung aller Schwefelsäure (mittelst einiger Tropfen Barytwasser) saure Reaktion, ist leicht in Alkohol, wenig in Wasser, gar nicht in Äther löslich, läßt sich daher durch Schütteln mit letzterm von der noch anhängenden Margarinsäure befreien. Wird die Auflösung der Choleinsäure in einem Kolben längere Zeit erhitzt, so scheidet sie sich wieder ab, sie verdickt sich, wird braun, in Wasser unauflöslich und erscheint nun in dem Zustande, in welchem man sie Gallenharz genannt hat. Beim fernern Abdampfen der wässerigen Gallensäure-Solution krystallisirt Kochsalz, und endlich erhält man schöne weiße prismatische Krystalle einer stickstoffhaltigen Substanz, welche bald Gallen-Asparagin und bald Taurin genannt worden ist. Durch concentrirte Säuren wird die Choleinsäure in zwei verschiedene Stoffe zerlegt. Der eine ist fest, braun, spröde, von compakter Textur und bitterem Geschmack, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, ebenfalls eine Säure, aber stickstofffrei; sie wurde mit dem Namen Choloidsäure bezeichnet. Der andere Körper ist das stickstoffhaltige Taurin, das krystallisirt mit Ätzkali Ammoniak entwickelt und in seiner Zusammensetzung dem oxalsauren Ammoniak entspricht. Essigsaures Blei gibt mit der Galle Niederschläge, aus denen Schwefelwasserstoff ebenfalls die Choleinsäure isolirt. Das sogenannte Pikromel, Gallensüß (1. B. S. 767), welches sich bei Einwirkung des essigs. Bleis auf die Galle erzeugt, soll nur ein Gemenge von entfärbter Galle und essigs. Natrum seyn; befreit man es von den vorhandenen freien Säuren und neutralisirt es, so verhält es sich zu Säuren, Alkalien und Metallen wie reine Galle. Dieses Resultat steht aber mit den Erfahrungen anderer Chemiker im Widerspruche. Buchner (am angef. Ort) hat das

Digitized by Google

Gallenfüß aus der Rindsgalle wiederholt erhalten und die Angabe anderer Chemiker vollkommen bestätigt gefunden, sich aber auch zugleich überzeugt, daß es sehr schwierig, ja kaum möglich ist, die Gallensäure (Gallenbitter) vollkommen davon zu trennen. — Ätzende Alkalien und Metalloxyde zersetzen die Galle in Ammoniak und eine fette Säure, welche für, krystallisirbar, in Alkohol und Äther löslich, in Wasser unlöslich und stickstofffrei ist. Dieselben Produkte erhält man durch Behandlung der Gallensäure mit Ätzalkalien. Durch schwefelsaures Kupferoxyd kann man die Galle ganz in schwefelsaures Natrum und ein Kupfersalz zersetzen, aus welchem Schwefelwasserstoff die Cholsäure abscheidet. — Verbindet man die Cholsäure mit Natrum, so wird ein Salz erhalten, welches alle Eigenschaften der Galle besitzt.

Ferrum. (1. B. S. 771.)

Roheisen. Le Play (Ann. de Ch. et de Ph. LXII. 297) hat eine neue Theorie über die Bildung des Roheisens aufgestellt. Der Zweck des Hohofens ist, Kohlenoxydgas hervorzubringen. In dieser Atmosphäre von Kohlenoxydgas wird das Eisenerz zu metallischem Eisen reduzirt, während das Kohlenoxyd zu Kohlensäure wird, wie es Sefström schon längst bewiesen hat, und darauf reduzirt das Eisen selbst eine andere Portion Kohlenoxyd zu Kohlensäure auf die Weise, daß das Eisen die Hälfte des Kohlenstoffs aus dem Kohlenoxydgase aufnimmt und sich in Roheisen verwandelt. Die neugebildete Kohlensäure wird durch die brennenden Kohlen in Kohlensäure verwandelt, und auf diese Weise trägt sie den Kohlenstoff überall herum, wo es nöthig ist. — Nach Laurent ist auch das Eisen und seine Oxyde fähig, sich bei sehr hoher Temperatur in Dämpfe zu verwandeln; diese Erscheinung kann das scheinbare Eindringen eines festen Körpers in den andern und manche andere Thatsachen beim Hohofenproceß und der Stahlbereitung erklären.

Es ist im 1. B. S. 776 erwähnt worden, daß das Eisen in trockner Luft unverändert bleibt; nach Bousdorf ist dieß selbst in mit Wassergas gesättigter Luft der Fall, sobald nicht andere Ursachen mit einwirken. Neben suboxydirten Bleistücken hält sich das Eisen unter der Wasserglocke lange blank; schlagen sich auch durch eine zu schnelle Abkühlung auf das Eisen Tropfen nieder, so entsteht erst dann Oxydhydrat, wenn der Thau wieder verdunstet. Ein Grund, warum Eisen zuweilen in einer feuchten, sonst aber ganz reinen Atmosphäre rostet, scheint in der in den Rissen und Sprüngen des Metalls befindlichen Oxydschicht zu liegen.

Eisenoxyd-Oxydul. Wöhler hat (s. Ann. d. Pharm. 21, S. 56) folgende zweckmäßige Vorschrift zur Bereitung des Aethiops martial auf nassem Wege bekannt gemacht:

Man wägt von reinem, oxydfreiem Eisenvitriol zwei gleiche Portionen ab, löst die eine in der 8 bis 12fachen Menge heißen Wassers, zu dem man etwas Schwefelsäure gemischt hat, erhitzt zum Sieden und setzt nach und nach in kleinen Antheilen Salpetersäure hinzu, bis das Oxydulsalz vollständig in

Digitized by Google

Oxydsalz übergeführt ist, was sich theils aus der Farbe und theils durch Fällung einer kleinen Probe mit Ammoniak, wo der entstehende Niederschlag eine braune Farbe besitzen wird, erkennen läßt. — Die andere Hälfte des Eisenvitriols löst man in möglichst luftfreiem Wasser und vermischt diese Solution mit der andern, worauf man das Eisenoxyd-Oxydul mit Ätzammoniakflüssigkeit, welche wo möglich auf einmal und im Überschuß hinzuzufügen ist, präcipitirt. Oder, was noch besser ist, man rühre die gemischte Eisensolution in sehr verdünnte Ätzammoniakflüssigkeit, so daß die Flüssigkeit zuletzt noch etwas alkalisch reagirt. Den Niederschlag, welcher eine schwarzbraune Farbe besitzt, muß man in der Flüssigkeit zum Sieden erhitzen, dann auf einem Filter sammeln, gut auswaschen und bei gelinder Wärme trocknen. Da sich indessen der Niederschlag, welcher anfangs sehr voluminös erscheint, so daß die Flüssigkeit fast ganz stockt, nach kurzem Erhitzen leicht absetzt, so kann auch das Auswaschen desselben zweckmäßig in einem Topf oder Zuckerglas vorgenommen werden. Dieses Präparat ist Eisenoxyd-Oxydul-Hydrat und scheint zu Folge einer approximativen Bestimmung 7 Proc. oder 1 At. Wasser zu enthalten. Der proportionirte Verbindungszustand zwischen Oxydul mit Oxyd, wie zwischen Basis und Säure, worin sich der Sauerstoff von beiden verhält wie 1 : 3, ist unstreitig die Ursache, daß sich das Oxydul an der Luft nicht höher oxydirt. Der trockne Äthiops ist völlig schwarz, in ganzen Stücken fast pechartig glänzend, zu Pulver zerrieben aber glanzlos, äußerst hart, bleibt an der Luft unverändert, wird vom Magnet stark angezogen und ist in verdünnter Salzsäure ganz ruhig und vollständig auflöslich, eine gelbe Solution bildend, woraus sich der Äthiops durch Ätzammoniakflüssigkeit wieder unverändert fällen läßt. An der Luft erhitzt, verwandelt sich der Äthiops in braunes Eisenoxyd. —

Preuß (Annal. d. Pharm. 26. S. 90) hat die Beobachtung gemacht, daß, wenn man 3 Gewichtstheile Eisenoxyd und 4 Theile gepulvertes Eisen in einem Kolben mit der 2 bis 3fachen Menge reinen Wassers übergießt und diese Mischung einige Zeit hindurch einer Digestionswärme aussetzt, die bis zum gelinden Sieden gesteigert werden kann, man sehr bald die braunrothe Farbe des Flascheninhalts ins Schwarzbraune und sofort ins intensiv Schwarze übergehen sehen wird, wobei sich ein höchst eckelhaft riechendes Gas entwickelt. Man digerirt so lange, bis die Flüssigkeit sich schnell und klar vom schwarzen Niederschlag abscheidet und keine Gasentwicklung mehr stattfindet; das so gebildete Präparat erhält sich ganz wie Aethiops martialis, läßt sich leicht vom überschüssigen metallischen Eisen abschlämmen und gleich dem vorigen ohne höhere Oxydation trocknen. Nur darf das Trocknen nicht in der Wärme geschehen, weil sich dann das Präparat leicht oxydirt und braun wird. Das Eisenoxyd verhält sich hier zu seinem eigenen Radikal wie eine Säure, und bewirkt dessen Oxydation auf Kosten des Wassers unter Wasserstoffgas-Entwicklung, wie Wöhler (Annal. d. Ph. 28. B. S. 92) gezeigt hat. Dieser letzte Umstand zeigt, daß die Oxydation nicht auf einer Abtretung von Sauerstoff aus dem Oxyd beruht, sondern daß

Digitized by Google

dieſes, indem es die Bildung von Oxydul durch Waſſerzerſetzung disponirt, ſich mit dem entſtehenden Oxydul zu Eiſenoxyd-Oxydul verbindet. Auch Mohr findet dieſe Darſtellungsweiſe des Äthiops vortrefflich, da ein ſolches Präparat ganz genau den Lemery'ſchen Äthiops darſtellt.

Eiſenoxyd. Scheidet man das Eiſenoxydhydrat aus der mittelſt Salpeterſäure in Oxydſalz verwandelten Löſung des Eiſenvitriols, ohne vorher freie Schwefelſäure zugeſetzt zu haben, mit Ätzammoniakflüſſigkeit ab, ſo verhindert man die Beimengung von baſiſchem Salze dadurch, daß man einen Überſchuß von Ammoniak anwendet und dann den Niederſchlag damit einige Zeit in warmer Berührung ſtehen läßt. So entzieht auch das Ammoniak dem bei der Oxydation einer Eiſenvitriollöſung an der Luft als braunen Niederſchlag entſtandenen baſiſchen ſchwefelſauren Eiſenoxyd alle ſeine Schwefelſäure.

Das gewöhnliche Eiſenoxydhydrat iſt aus 2 At. Eiſenoxyd und 3 At. Waſſer zuſammengeſetzt. Ein neues Eiſenoxydhydrat iſt dasjenige, welches aus verwitterten Schwefelkieſen entſteht, wie z. B. das Nadeleiſenerz, Göthit u. a. m. Es iſt zuſammengeſetzt aus 1 At. Eiſenoxyd und 1 At. Waſſer.

Salpeterſaure Eiſenoxydſalze. Erhitzt man eine conc. Löſung von ſaurem ſalpeterſ. Eiſenoxyd mit 4—5fachen Vol. Waſſer bis zum Sieden, ſo färbt ſich die hellgelbe Flüſſigkeit blutroth und bleibt auch nach dem Erkalten ſo, ohne etwas abzuſcheiden. Salpeterſäure fällt dann ein ockergelbes Pulver aus der Löſung, welches geſchwind abfiltrirt werden muß, da es ſich bei längerem Stehen in der ſauren Flüſſigkeit auflöſt. Die durch Salpeterſäure vollſtändig gefällte Flüſſigkeit erſcheint nach dem Filtriren klar und farblos. — Das ockergelbe Pulver iſt in Waſſer mit blutrother Farbe, in Salpeterſäure faſt ohne Farbe auflöslich. Die wäſſerige Löſung wird durch Salpeterſäure zum Theil gefällt; beim Abdampfen geſteht ſie zu einer ſchwarzbraunen, gallertartigen Maſſe. Es entſtehen aber daraus lichtgelbe und getrocknet faſt farbloſe Kryſtalle, wenn man die Löſung zur Syrupsdicke verdampft und in verſchloſſenen Gefäßen ruhig ſtehen läßt. Dieſe Kryſtalle zerfließen an der Luft zu einer honiggelben, durch Verdünnung mit Waſſer farblos werdenden Flüſſigkeit. In der Wärme färbt ſich die concentrirte wäſſerige Löſung gelb, entfärbt ſich aber wieder beim Erkalten; löſt man aber die Kryſtalle in vielem Waſſer und erhitzt zum Sieden, ſo wird die Löſung dauernd blutroth und Salpeterſäure fällt daraus in der Kälte etwas ockergelbes Pulver. — Die durch Salpeterſäure (und vollkommen durch Zuſatz von etwas Waſſer) entfärbte ſaure ſalpeterſaure Eiſenoxydauflöſung liefert durch Kryſtalliſation das kubiſche Salz; ſie wird durch Wärme ebenfalls gelb, beim Erkalten wieder farblos. Die Wärme zerſetzt das kubiſche Salz und Salpeterſäure wird frei, beim Erkalten reconſtituirt ſich die frühere Verbindung. Eine kalte farbloſe Löſung von ſalpeterſ. Eiſenoxyd wird um ſo tiefer gelb, je mehr Säure man durch Ammoniakzuſatz entzieht.

Digitized by Google

Über das Verhalten der Eisensalzauflösungen gegen Kohle hat Stickel Versuche angestellt; er glaubte zu dem Resultat gelangt zu seyn, daß das Eisen aus Flüssigkeiten, die nicht sehr sauer sind, am leichtesten durch Kohle entfernt werden könne. Anthon (Rep. IX. S. 47) hat bei der Thierkohle außer Zweifel gesetzt, daß sie diese Eigenschaft nur dem in ihr enthaltenen kohlensauren Kalk verdankt; denn völlig von dieser Erde befreite Thierkohle äußerte durchaus keine Wirkung mehr auf Lösungen der Eisensalze.

Der sogenannte Glauber'sche Eisenbaum, welcher durch Eintragung eines Eisensalzes in Kieselfeuchtigkeit entsteht, ist nach Böttger nicht sowohl metallisches Eisen, als vielmehr kieselsaures Eisenoxydul. Man kann diese Vegetation leicht auf folgende Art entstehen sehen: Man bringe in eine Auflösung von Wasserglas (aus 1 Quarz, 3 kohlens. Natrum oder Kali zusammengeschmolzen) ein erbsengroßes Stück von bis zur Trockne eingedampftem Eisenchlorür. In kurzer Zeit steigen vom Boden des Gefäßes aus an der Oberfläche des Eisensalzes weiße, dünne, größtentheils bandförmige Säulen von beträchtlicher Höhe auf, die so zunehmen, daß sie bis an's Niveau der Flüssigkeit steigen und dort eine Art Decke bilden. In wenig Stunden ist die Vegetation vollendet, deren anfangs weiße Farbe später ins Grüne und Bläuliche übergeht. Gießt man die Flüssigkeit behutsam ab, so läßt sich die Vegetation recht gut aufbewahren.

Stahl (1. B. S. 788). Über den Einfluß des Kupfers und Schwefels auf die Güte des Stahls hat Stengel (Kastners Arch. IX. u. X. B.) Versuche angestellt.

Schwefeleisen (1. B. S. 790). Wöhler (Pogg. Ann. XXXVII. 238) hat gezeigt, daß Schwefeleisen im maximum leicht auf eine ähnliche Weise wie das Musivgold künstlich hervorgebracht werden kann. Man vermischt Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak, erhitzt das Gemenge in einem Glaskolben bis zu einer Temperatur, die kaum höher ist, als zur Sublimation des Salmiaks erfordert wird. Nach dem Erkalten wird die Masse geschlemmt, wobei das Schwefeleisen in kleinen messinggelben Würfeln zurückbleibt.

Eisen und Stickstoff gehen, wie schon im 1. B. S. 790 erwähnt wurde, eine Verbindung ein. Despretz fand das Gewicht von Eisendrath, welcher der Einwirkung von Ammoniak in der Gluhhitze wiederholt ausgesetzt worden war, bis zu 4,5 Proc. vermehrt, in andern Versuchen betrug dieselbe aber nur 5,7 und 8 Procent. Der Eisendrath war dabei weiß und brüchig, selbst zerreiblich geworden; er wurde vom Magnet noch angezogen; sein spec. Gew. hatte sich von 7,79 auf 5,00 vermindert. Als über das mit Ammoniak behandelte Eisen in der Glühhitze Wasserstoffgas geleitet wurde, ergaben sich nur Spuren von Wasser; aber es zeigte sich in dem Wasser, in welches das entweichende Gas geleitet wurde, die Gegenwart von Ammoniak, woraus hervorgeht, daß mit dem Eisen Stickstoff verbunden war.

Eisen und Kupfer. Es ist im 1. B. S. 795 gesagt worden, daß Eisen und Kupfer sich nur schwierig vereinigen. Dieß gründet sich darauf,

Digitized by Google

daß, wenn man beide Metalle auf einem Gebläseheerd zusammenschmilzt, man Gußeisen erhält, welches nur mit geringen Spuren von Kupfer verbunden ist; beide Metalle bleiben getrennt, wiewohl eines durch das andere verunreinigt. Es läßt sich aber Stabeisen und Kupfer, wie Mushet (Jahresb. 16. S. 119) gezeigt hat, in allen Verhältnissen legiren; dabei aber das Hinzukommen von Kohle die Bildung von Gußeisen und Ausscheidung von Kupfer bewirkt. Die Legirung von gleichen Theilen Kupfer und Eisen ist röther als Kupfer allein; sie hat viel Festigkeit; wird aber die Menge des Eisens vermehrt, so wird die Farbe der Legirung bläßer und diese spröder. Auch mehr Kupfer mindert die rothe Farbe. Auch Stahl kann mit Kupfer zusammengeschmolzen werden.

Mohr hat über einige Eisenpräparate in Liebig's Annal. B. 29. S. 173 Erfahrungen mitgetheilt, die hier noch eine Stelle finden müssen.

Krystallisirtes wasserhaltiges Eisenchlorid (1. B. S. 560) läßt sich nach ihm am leichtesten auf die Weise darstellen, daß man sehr fein gepulverten Blutstein (Lapis haematites) mit Salzsäure digerirt und zuletzt kocht. Der Blutstein wird sehr leicht und reichlich aufgelöst, die erhaltene, durch Absetzen geklärte Auflösung wird alsdann bei gelinder Wärme zur Syrupsconsistenz eingedampft und in einer mit einer Glasglocke bedeckten Schale in den Keller zum Krystallisiren hingestellt. Oft fängt die Krystallisation erst nach 4 bis 5 Tagen an; sie dauert aber alsdann 6—8 Monate lang, zuweilen bis zum vollständigen Gestehen der Masse. Die krystallisirende Lauge, so wie auch das krystallisirte Salz hauchen wasserleeres salzsaures Gas aus. Es ist aber dieses wasserhaltige Eisenchlorid kein saures Salz, sondern, wie Mohr sich durch Versuche überzeugte, mit dem sublimirten Eisenchlorid, den Wassergehalt abgerechnet, völlig identisch. Es muß in weithalsigen Gläsern, die mit Glaspfropfen verschlossen sind, aufbewahrt werden. — Das wasserfreie sublimirte Eisensalz läßt sich am besten aus dem wasserhaltigen krystallisirten Chlorid darstellen; man bringt es zuerst in einer Retorte (oder Medizinglase) zum Schmelzen, wobei zuerst das Wasser entweicht und dann bei allmählig verstärkter Hitze das Salz sublimirt. Man sieht die krystallinischen Flitter im Glas umhertreiben und befördert ihre Condensation durch Überstülpen eines kalten hessischen Tiegels, wenn man ein gerades Glas angewendet hat. Es bleibt bei Befolgung dieses Verfahrens eine bedeutend geringere Menge basisches Salz zurück, als wenn man die saure Auflösung unmittelbar zur Trockne eindampft. Ein Theil des Salzes wird jedoch immer zersetzt.

Der Liquor ferri muriatici oxydati der Preuß. Pharmacop. (1. B. S. 561) ist ein sehr unbestimmtes Präparat. Es enthält sehr viel freie Säure, und dennoch ist selten die ganze Menge des angewendeten Eisenoxyds gelöst worden. Von gleicher Beschaffenheit wird aber dasselbe erhalten, wenn man 2 Theile des krystallisirten wasserhaltigen Eisenchlorids in 1 Theil dest. Wasser auflöst, wobei, wenn das Salz rein ist, keine Filtration erfordert wird.

Digitized by Google

Zur Darstellung des **eisenhaltigen Salmiaks** (1. B, S. 565) eignet sich dieses Präparat ebenfalls am besten, weil es keine freie Säure enthält und fester Zusammensetzung ist. Man löse den Salmiak in der geringsten Menge Wasser auf, füge das Chlorid ($\frac{1}{17}$) hinzu und dampfe bei gelinder Wärme unter beständigem Umrühren zur Trockne ein. Die Farbe und die Mischung des Präparats ist immer dieselbe.

Fluor (1. B, S. 798). G. J. und Th. **Knox** haben Quecksilberfluorid durch trocknes Chlor in einem Gefäß von Flußspath zu zersetzen versucht. Sie erhielten dabei ein gelbliches oder grünliches Gas, welches ein Goldblatt angriff, das davon braungelb wurde. Wenn das Blatt auf Glas gelegt und mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet wurde, so fand sich nach dem Abrauchen der Flüssigkeit das Glas da, wo das Blatt gelegen hatte, tief angefressen. Daraus schließen sie, daß Fluorgas entwickelt und von Gold zu Fluorgold absorbirt worden sey.

Hydrargyrum (1. B. S. 812). **Auflöslichkeit des Quecksilbers in Wassers.** Die alten Ärzte ließen metallisches Quecksilber mit Wasser abkochen und brauchten das davon wieder abgegossene Wasser (Aqua mercurialis) als wurmtreibendes Mittel. Aber die damit angestellten Versuche haben kein Quecksilber darin entdecken lassen, daher die medizinische Anwendung dieses Wassers immer mehr in Vergessenheit gerathen ist. **Wiggers** ließ 2 Unzen Quecksilber mit 20 Unzen Wasser langsam auf die Hälfte einkochen, dann absetzen, goß die obere Schicht Wasser ab und prüfte den Rest desselben mit Schwefelwasserstoff und mit Zinnchlorür. Allein beide Reagentien gaben kein Quecksilber zu erkennen, auch nicht, wenn das Wasser durch Abdunsten concentrirt wurde. Da aber das Quecksilber das Wasser nicht zu zersetzen vermag, um hierauf im oxydirten Zustande aufgelöst zu werden und mithin die Reagentien auch keine Reaktionen bewirken konnten, so wäre der Fall denkbar, daß das Quecksilber auch als Metall, und zwar im gasförmigen Zustande, von dem Wasser aufgenommen seyn könnte. **Wiggers** ließ deshalb 3 Unzen des nach obiger Angabe mit Quecksilber gekochten und von diesem mit aller nöthigen Vorsicht wieder abgegossenen Wassers nach vorgängiger Einmischung von etwas Salpetersäure bis auf etwa 8 Tropfen eindunsten und erhielt in diesem mit Schwefelwasserstoff und Zinnchlorür unzweifelhafte Reaktionen auf Quecksilber.

Das Quecksilber ist also in dem damit gekochten Wasser (freilich nur in äußerst geringer Menge), und zwar im gasförmigen Zustande enthalten. Das Quecksilber hat nämlich wie jeder andere flüssige Körper seine, obgleich geringe, Tension, so daß es dann, wie jedes andere Gas, vom Wasser aufgenommen wird. — **Paton** und **Fayrot** (Journ. de Ch. med. 1838, Juill. p. 306) haben die vorgeschriebenen Versuche von **Wiggers** wiederholt, aber entgegengesetzte Resultate erhalten, so daß es noch unentschieden ist, ob wirklich eine Auflösung des Quecksilbers in Wasser statt finden kann.

Digitized by Google

Queckſilberoxyd (1. B. S. 821). Die Auflöslichkeit des Queckſilberoxyds in Waſſer iſt ſchon von Donovan (1. B. S. 824) behauptet worden. Marchand (Pogg. Ann. XLII. 459) hat dieſe Angabe neuerdings durch Verſuche beſtätigt. Er erhitzte reines Oxyd ſo weit, daß ein Theil in Queckſilbermetall und Sauerſtoff zerfiel; dieſes Oxyd wurde mit Waſſer gekocht und die abfiltrirte Flüſſigkeit mit Schwefelwaſſerſtoff-Ammonium deutlich braun gefärbt; ſelbſt noch war dieſes der Fall mit der zwanzigſten Auskochung und mit Oxydul, das zuvor mit kauſtiſcher Kalilöſung gekocht worden war. Auch Boudet hat dieſe Angaben beſtätigt, ſo daß es erwieſen iſt, daß das Queckſilberoxyd in heißem Waſſer etwas löslich ſey; kaltes Waſſer hat aber keine Wirkung darauf. Die Auflöſung des Queckſilberoxyds in Waſſer färbt den Veilchenſaft grün und ſtellt die blaue Farbe des gerötheten Lakmuspapiers wieder her.

Hydrargyrum sulphuratum nigrum (1. B. S. 880). Jonas (Archiv d. Ph. 15. S. 96) bedient ſich bei Bereitung dieſes Präparats zur ſchnellern Vereinigung beider Theile ſtatt des Schwefelammoniums der Ätzammoniakflüſſigkeit. Man erwärmt dabei die Reibſchale öfters bis zu 60—80° R. oder bringt das Gemenge, nachdem man es einige Zeit zuſammengerieben hat, in eine ſchickliche geräumige Flaſche und übergießt den Inhalt mit ſo viel Salmiakgeiſt, daß das Ganze nach Umſchüttelung einem dünnen Brei ähnlich wird. Wird dieſes Gemenge nur von Zeit zu Zeit auf eine ſchickliche Art erwärmt, z. B. im Waſſerbade, das 60—70 R. zeigt, und herausgenommen öfters anhaltend geſchüttelt, ſo wird in kurzer Friſt eine vollſtändige Vereinigung beider Körper hervorgehen, die nun ein untadelhaftes Präparat liefert. Daß man beim Umſchütteln des Mangans mit Vorſicht wegen der Expanſion des Ammoniaks verfahren müſſe, verſteht ſich von ſelbſt, ſo wie, daß man bei dieſem Verfahren nur einmal nöthig hat, Salmiakgeiſt anzuwenden.

Chemiſche Ermittlung des Queckſilbers in gerichtlich-mediziniſchen Fällen. Bei dieſen Unterſuchungen ſtößt man auf ſo manche Schwierigkeiten, beſonders wenn man ſtark mit organiſchen, nicht flüchtigen Subſtanzen verſetzte Maſſen zu unterſuchen hat. Die Queckſilberſalze geben nämlich mit den organiſchen Stoffen ſchwer lösliche Verbindungen ein, welche durch keine äußern Kennzeichen auf die Gegenwart des Giftes ſchließen laſſen. Nur bei den unlöslichen Verbindungen, wie dem Calomel oder rothem Präcipitat, kann man in den Häuten des Magens oder in den Contentis die kleinen Körnchen durch ſehr vorſichtiges Schlemmen noch auffinden. Bei Queckſilbervergiftungen hat man es gewöhnlich nur mit Sublimat oder rothem Oxyd zu thun; die Salze der Salpeterſäure kommen nicht in die Hände des Publikums. Das Verhalten des Queckſilberſublimats zu Reagentien iſt im 1. B. S. 579 angegeben worden. Läßt ſich in der organiſche Subſtanzen haltenden Flüſſigkeit durch keines der dort genannten Mittel Spuren von

Digitized by Google

Queckſilber auffinden, ſo verfährt man mit den unlöslichen Verbindungen, wie S. 583 vorgeſchrieben worden iſt. Man kann auch die verdächtigen Stoffe mit dem 4fachen Volum einer Miſchung aus 1 chlorſaurem Kali, 10 Salzſäure von 1,10 und 20 Waſſer in einem Glas- oder Porcellangefäß in freier Luft ſo lange kochen, bis aller Geruch nach Chlor verſchwunden iſt, die Flüſſigkeit durch ein Colatorium abſondern und dieſe Arbeit mit dem Rückſtand noch einigemal wiederholen. Die ſämmtlichen Flüſſigkeiten werden hierauf zuſammengegoſſen, dazu noch ¼ ſo viel chlorſaures Kali hinzugefügt, als bereits verbraucht worden, das Ganze abermals gekocht, bis kein Geruch nach Chlor mehr bemerklich iſt, der Rückſtand mit Waſſer verdünnt, wenn er zu wenig betragen ſollte, und filtrirt. Die ſo erhaltene Flüſſigkeit enthält nun das Queckſilber, wenn ſolches in der alſo behandelten Flüſſigkeit vorhanden war, als Sublimat aufgelöſt und bietet in ſolchem Fall mit Ätzkali, Ätzammoniak und Schwefelwaſſerſtoff die bekannten Reaktionen dar. Ganz kleine Quantitäten Queckſilber werden nach der ebenfalls im 1. B. S. 584 beſchriebenen Methode mittelſt Goldblättchen erkannt. — Da das gewöhnliche ächte Blattgold wegen ſeiner großen Dünnheit ſich nicht gut zu letzterm Verſuche anwenden läßt und dickere Goldblättchen nicht überall leicht zu haben ſind, ſo bedienen ſich Simon und Sobernheim (d. Toxicologie S. 261) des dünnen Meſſingblechs, welches unter dem Namen Knittergold im Handel vorkommt. Es muß ſtark angeglüht und darauf mit Eſſigſäure wieder gehörig blank und oxydfrei gemacht werden. Ein Streifen von 3 Linien Breite und 4 Zoll Länge wird mit einem gleichgroßen Streifen reinen Stanniols zuſammengelegt und ſpiralförmig gewunden. (Ein nicht geglühtes Meſſingblech iſt zu elaſtiſch, um die Form beizubehalten.) Der Stanniol muß aber vorher auf ſeine Reinheit von Queckſilber geprüft werden, welche man daran erkennt, daß ein in einer unten zugeſchmolzenen Glasröhre mit Hülfe des Löthrohrs geglühter Staniolſtreifen an den kältern Theil der Röhre keine kleinen, zuweilen nur mit der Lupe zu erkennende Queckſilberkügelchen anſetzt. In Ermanglung eines queckſilberfreien Stanniols läßt man ſich engliſches Plockzinn zu dünnen Plättchen ausſchlagen. Die ſo ſpiralförmig zuſammengerollten Metallblättchen werden dann in die mit einigen Tropfen Salzſäure ſchwach angeſäuerte Queckſilberlöſung gelegt. Bei Gegenwart von Queckſilber erſcheint der mit dem Zinnblatt zuſammengedrehte Meſſingſtreifen größtentheils wie verſilbert; wird er hierauf feſt zuſammengerollt und in einem Glasröhrchen bis zum Gluhen erhitzt, ſo wird ein geringer Anflug entſtehen, in welchem man aber kaum Queckſilberkügelchen bemerken kann. Man muß daher die Röhre dicht vor dem Anflug abſchneiden und mit einer Elfenbeinſpitze den Anflug zuſammenſtreichen, wo ſich dann Queckſilberkügelchen werden bemerken laſſen. Das Zinnblatt läßt, eben ſo geglüht, gar keinen Queckſilberanflug erſcheinen. Durch Reduktion kann das Queckſilber nachgewieſen werden, wenn man die verdächtigen Stoffe, ſeyen es Kontenta oder die ſchon durch ihr Anſehen verdächtigen inneren Magenhäute, ſeyen es breiartige Subſtanzen, etwa Speiſen, mit dem 3ten bis 4ten Theil kohlen-

Digitized by Google

saurem Natrum vermengt und das Gemenge behutsam so weit trocknet, daß es sich in eine Retorte füllen läßt. Darauf fügt man mittelst eines Korks, durch welchen der Retortenhals geht, die Vorlage nicht luftdicht an und erhitzt den Apparat über der Spirituslampe oder über Kohlenfeuer. Nach dem Erkalten sprengt man den Hals der Retorte dicht bei der Wölbung ab, den man dann nochmals mit der Sprengkohle der Länge nach in 2 Theile theilt. Die innere Seite des Halses findet man mit zähem empyreumatischem Öl bedeckt; etwa einen Zoll von der Wölbung der Retorte entfernt, sind Quecksilberkügelchen wahrzunehmen. Um sich jedoch vor aller Täuschung möglichst sicher zu stellen, da die in dem braunen Öl eingeschlossenen Luftblasen oft eine den Quecksilberkügelchen täuschend ähnliches Ansehen haben, muß man mit dem Finger auf die Stelle streichen, wo die Kügelchen zu liegen scheinen, wo sich dann auf dem Finger das Quecksilber entweder schon mit unbewaffnetem Auge oder durch die Lupe erkennen lassen wird. Buchner (d. Toxikologie 2. Aufl. S. 531) empfiehlt, das brenzliche Öl mit warmem Alkohol wegzunehmen.

Indigo. (1. B. S. 843.)

Marquart (B. R. 7. 1) hat gezeigt, daß die Blumen der Orchideen Indigo in reduzirtem Zustande enthalten; der davon ausgepreßte Saft wird an der Luft zuerst grün und läßt darauf ein dunkelblaues Pulver fallen, welches Indig ist.

Dumas hat über die Zusammensetzung des Indigos und dessen Verhalten zu Schwefelsäure und Salpetersäure neue Versuche angestellt (Ann. d. Ch. et de Ph. LXIII, 265). Er sieht denselben zusammengesetzt an aus 16 At. Kohlenst., 10 At. Wasserst., 2 At. Stickst. und 2 At. Sauerstoff. — Die Indigschwefelsäure fand er zusammengesetzt aus 1 At. Indigo und 2 At. Schwefelsäure; ihr Sättigungsgewicht entspricht der Hälfte der darin vorhandenen Schwefelsäure. Er betrachtet die Indigschwefelsäure mit der Weinschwefelsäure analog zusammengesetzt und setzt den Indigo in die Gruppe des Alkohols, des Holzgeistes ꝛc., worüber dessen Abhandlung, so wie die Bemerkungen von Berzelius (Jahresb. 17. S. 294) nachgelesen zu werden verdienen.

Über das Verhalten der Kohlenstickstoffsäure gegen Opiumauflösungen s. unten Opium.

Iodum. (1. B. S. 850.)

Das Jod wird, wie Emanuel Sarphati (Rep. 9. S. 303) dargethan hat, in allen Meerpflanzen und allen Meerthieren der untern Ordnung angetroffen. Hopfer entdeckte aber auch Jod im Berger Leberthran und Jonas fand dasselbe, neben Brom, in den eingesalzenen Häringen. Das Jod kommt übrigens in der Natur immer gleichzeitig mit Chlor und wahrscheinlich auch mit Brom vor, und in jenen Stoffen, in welchen es einmal

Digitized by Google

gefunden, ist es wahrscheinlich immer anzutreffen. Wo Brom gefunden wird, ist auch Jod anzutreffen, dagegen sich Chlor in vielen Pflanzen findet, die keine Spur von Jod oder Brom enthalten. Um einen Jodgehalt in organischen Körpern aufzufinden, hält Sarphati (am angeführten Ort) folgendes Verfahren für das zweckmäßigste. Die organischen Körper werden getrocknet und bei nicht zu starker Glühhitze verbrannt; die erhaltene Asche wird mit Wasser ausgelaugt und die Lauge so weit verdampft, daß die krystallisirbaren Salze sich trennen. Man entfernt die unkrystallisirbare Flüssigkeit von den Krystallen, dampft erstere zur Trockne ein, zieht den erhaltenen trocknen Rückstand zu wiederholtenmalen mit Alkohol aus und sucht in dem Rückstand nach dem Verdampfen des Alkohols den Jodgehalt nach einer der bekannten Methoden zu beweisen. Mineralwässer werden natürlich auf analoge Weise abgeraucht wie jene Lauge; unorganische Körper aber fein gepulvert, mit der gleichen Menge kohlensaurem Kali geglüht und die erkaltete Masse unmittelbar mit starkem Alkohol extrahirt. — Zur Erkennung des Jods in den Rückständen der alkoholischen Lösung behandelt man dieselben am geeignetsten mit Salpetersäure und Stärkmehl oder nach Casaseca mit starkem Chlorwasser und Stärkmehl. Bei unorganischen Körpern ist das Stärkmehl in kochender verdünnter Schwefelsäure aufzulösen und dieser Flüssigkeit einige Tropfen Chlor zuzusetzen, wodurch man im Stande ist, den Jodgehalt in Körpern darzuthun, wo man ihn auf andere Art vergebens sucht. Nur ist nicht zu vergessen, daß in dieser Verbindung das Amylum nicht blau, sondern grün gefärbt wird. —

Nach Jonas (Ann. d. Ph. XX, 40) soll man sich zur Entdeckung des Jods der Stärke in der Art bedienen, daß man ein Stück weißen Kattun mit Stärkkleister schwach tränkt, trocknet, hierauf wieder aufweicht und in die zu prüfende Flüssigkeit legt, worin es dann blau wird.

Die Darstellung des Jods geschieht, wie S. 350 1. B. angegeben worden, aus dem Klep oder Vareckſoda. Um den Gehalt derselben an Jod zu bestimmen, bedient man sich gewöhnlich des Silbersalpeters, indem man eine concentrirte Vareck-Soda-Solution mit Salpetersäure sättigt und hierauf mit Silbersolution präcipitirt. Der aus Chlor-, Brom- und Jodsilber zusammengesetzte Niederschlag wird sodann mit Ätzammoniakflüssigkeit behandelt, um das Chlor- und Bromsilber aufzulösen. Aus dem Gewichte des zurückbleibenden Jodsilbers läßt sich die Jodmenge in der Soda genau bestimmen. — Ein neues Scheidungsmittel hat jetzt Lassaigne (Journ. de Ch. med. I. IV. S. 349) an der Palladium-Solution in Vorschlag gebracht, weil die Unauflöslichkeit des Jod-Palladiums so bedeutend ist, daß $\frac{1}{450000}$ eines alkoholischen Jodsalzes in einer wässerigen Solution mit Palladiumchlorid oder Nitrat immer eine dunkelbraune Färbung und nach 12 Stunden einen schwarzbraunen flockigen Niederschlag (Jodpalladium) gibt, welcher auf einem gewogenen Filter gesammelt und gewogen werden kann. Das präcipitirte Jodpalladium besteht aus 2 At. Jod und 1 At. Palladium.

Digitized by Google

Im Großen wird jetzt das Jod von Whytelaw in Schottland aus demjenigen Kelp bereitet, der auf der Westküste von Irland durch Verbrennen von Fucus palmatus erhalten wird. Es werden daselbst in der Woche gegen 1500 Unzen Jod bereitet (Jahresb. 1837. S. 81).

Da das Jod in neuerer Zeit zu Bädern verwendet wird, so ist ein Verfahren, solches aus den gebrauchten Bädern wieder zu gewinnen, sehr erwünscht und wird die allgemeine Anwendung dieser Bäder sehr erleichtern. Liebig (Ann. d. Pharm. XXI. S. 219) versetzt zu diesem Zweck das Jodbad mit einer Auflösung von 1 Theil Kupfervitriol und 2½ Th. Eisenvitriol in 12 Th. Wasser und setzt dann vorsichtig etwas Ammoniak (auf 1 Bad aus 2 Drachmen Jod und 4 Dr. Jodkalium ½ Dr.) zu und läßt den Niederschlag von Kupferjodür absetzen, worauf man die klare Flüssigkeit prüft, ob sie noch gefällt wird. Das Jod wird durch dieses Verfahren vollkommen ausgeschieden. Man läßt den Niederschlag von 6—8 Bädern zusammenkommen, wäscht ihn dann auf einem Filter mit Wasser aus, trocknet und wägt ihn, bringt ihn in eine Retorte, setzt auf 5 Theile desselben 2 Th. Braunstein, 3 Th. Vitriolöl und 4 Th. Wasser zu und destillirt nach wohl angefügter Vorlage im Sandbade bis zur Trockne, zuletzt bei etwas stärkerem Feuer. Thaïs hat auf diese Art aus 2 Bädern, denen 8 Dr. Jodkalium und 4 Dr. Jod zugesetzt worden war, 7 Dr. ganz reines Jod wieder erhalten.

Im Handel kommt das Jod sehr oft mit andern Stoffen verunreinigt vor. Righini reinigt dasselbe auf die Weise, daß er das unreine Jod mit gleichen Theilen feingepulverter Eisenfeile mengt und über der Lampe in eine künstlich kalt erhaltene Vorlage sublimirt.

Verhalten des Jods zu andern Körpern. Reibt man nach v. Grundner Jod und essigsaures Kali trocken zusammen, so entsteht eine schön blaue Färbung. Buchner jun. bestätigt dieß; es ist nur wenig Jod nöthig und das indigblaue Pulver nimmt, wie Indig, beim Glätten Kupferglanz an. Wasser und Alkohol zerstören die Farbe und liefern durch freies Jod braun gefärbte Lösungen, welche beim Abdampfen unter andern auch Jodkalium hinterlassen. Mit andern essigsauren Salzen konnte Buchner diese Reaktion nicht hervorbringen. — Sehr auffallende Erscheinungen bringt auch das Jod mit dem Brechweinstein hervor, wie Preuß (Ann. d. Ph. 29. S. 214) beobachtet hat. Eine heiße Auflösung von 100 Gran Brechweinstein in 2 Unzen Wasser löst bis zu 34 Gran Jod ohne Färbung auf; die farblose Auflösung wird nach dem Erkalten etwas milchicht, hat man aber mehr Jod zugesetzt, so bildet sich ein lebhaft orangefarbener Niederschlag. Die Auflösung reagirt stark sauer und fällt die Lösungen der Bleisalze gelb, die Quecksilberoxydsalze scharlachroth und die Silbersalze blaßgelb. Der orangefarbene Niederschlag wird bei Zusatz von mehr Jod wieder aufgelöst, die Lösung wird undurchsichtig braun, läßt sich aber mit Wasser ohne Trübung mischen. Aus der farblosen Lösung scheiden sich, nachdem sie 12 Stunden gestanden hat, auf dem Boden und der Oberfläche der Flüssigkeit Flitter vom reinsten, dem metallischen Golde täuschend ähnlichen Ansehen

Digitized by Google

ab. — Auch viele andere Salze und mehrere Substanzen erleiden in Berührung mit Jod mannigfaltige Färbungen, wie Voget (d. Notitzen Bd. III. S. 4) durch Versuche gefunden und in Tabellen aufgezeichnet hat. Die Wirkungen des Jods auf organische Salzbasen sind von Pelletier erforscht worden (Arch. d. Pharm. 13. S. 40). Es geht daraus hervor, daß sich das Jod mit den meisten organischen Salzbasen zu bestimmten Verbindungen vereinigen kann; so gibt das Strychnin ein krystallisirbares, aus 2 At. Jod und 1 At. der Base bestehendes Jodür; das Brucin gibt 2 Jodüre; das Cinchonin und Chinin geben jedes ein Jodür, worin das Jod und das Alkaloid zu gleichen Atomen sich vereint finden.

Jodsäure (S. 855). Zur Darstellung dieser Säure vertheilt man nach Thomson 126 Gran Jod in 24 Unzen Wasser und leitet in dasselbe so lange gewaschenes Chlorgas, bis alles Jod aufgelöst und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Man erhitzt sie nun zum Sieden zur Entfernung des freien Chlors, fügt 295 Gran frisch niedergeschlagenes Silberoxyd hinzu, läßt 10 Minuten lang sieden und filtrirt das Chlorsilber ab. Nach vorsichtigem Verdampfen des Filtrats hat man reine Jodsäure. Sie ist aus 2 At. Jod und 5 At. Sauerstoff zusammengesetzt.

Die Über-Jodsäure (s. Annal. d. Pharm. XVII, 254) erscheint in Krystallen, die sich an der Luft nicht verändern, in Wasser leicht auflöslich sind und durchs Erhitzen unter Entwicklung von Sauerstoffgas in Jodsäure übergehen. Sie besteht aus 2 At. Jod und 7 At. Sauerstoff. Die jodsauren und überjodsauren Salze sind neuerlichst von Rammelsberg einer genauen Untersuchung unterworfen worden (s. Pogg. Ann. 24. S. 545).

Jodwasserstoffsäure (1. B. S. 856) bereitet Buchanan (Annal. d. Ph. 25. S. 326) Behufs zur inneren Anwendung durch Auflösung von 21,330 Gran Jodkalium und 264 Gran Weinsäure in hinreichender Quantität Wasser, daß jede Drachme der Flüssigkeit 3 Tropfen der Säure enthält. Dieses Präparat ist angenehm sauer und kann ziemlich lange aufbewahrt werden. Diese Jodwasserstoffsäure verbindet sich mit allen organischen Salzbasen zu Salzen, welche sich leicht mit einem Überschuß der Base verbinden. Diese Verbindungen werden durch Jodsäure zersetzt; es scheidet sich Jod aus der Jodsäure ab, während das Hydriodat in Jod sich verwandelt.

Jodkalium (1. B. S. 859). Nach der Preuß. Pharm. bereitetes Jodkalium (wo man bekanntlich die Auflösung des Jods in Ätzlauge zur Trockne verdunstet und das Salz ½ Stunde lang glüht,) ist zwar völlig farb- und geruchlos, reagirt aber alkalisch und seine Auflöslichkeit in Alkohol hängt blos von dem Grade der Glühhitze ab, welche dasselbe erlitten hat. Ist es sehr stark geglüht, wobei aber ein sehr bedeutender Verlust an Jodkalium statt findet, so geschieht die Auflösung vollständig; sonst nicht. Ganz besonders verhält es sich, selbst wenn es geglüht worden, gegen Säuren; seine verdünnte Auflösung wird nämlich von sehr vielen Säuren, namentlich von

Digitized by Google

verdünnter Salpeterſ., Schwefelſ., mehreren Pflanzenſ. ꝛc., ſo wie von ſaurem weinſauren und kleeſauren Kali zerſetzt; desgleichen erzeugen Kohlenſäuregas und Schwefelwaſſerſtoffgas eine gelbe Färbung, welche jedoch im Überſchuß des letztern wieder verſchwindet. Schweflige Säure gibt eine braungelbe, wieder verſchwindende Färbung. Blauſäure färbt die Flüſſigkeit erſt nach langer Zeit ſchwach gelblich. Alle dieſe Färbungen verſchwinden durch Zuſatz ätzender Alkalien und erſcheinen durch Säuren wieder. Reines Jodkalium zeigt aber bekanntlich ſolche Erſcheinungen bei gewöhnlicher Temperatur nicht, nur mit Chlor und ſchwefliger Säure iſt dieß der Fall. Wahrſcheinlich iſt alſo unzerſetztes jodſaures Kali vorhanden. Nur durch anhaltendes Glühen des Salzes hört die Reaktion auf, wobei freilich viel Jodkalium verloren geht; doch iſt auch bei großen Mengen die vollſtändige Zerſetzung ſehr ſchwierig. Die Methode der Ph. Bor. liefert demnach vor dem Glühen eine völlig neutrale Verbindung von Jodkali und jodſaurem Kali, wenn das Kali kohlenſäurefrei war. Nach dem Glühen muß aber das Präparat alkaliſch reagiren, da das jodſaure Kali beim Glühen nicht allein Sauerſtoffgas, ſondern auch Jod entwickelt. Die übrigen bekannten Reinigungsmethoden liefern reines Jodkalium. In ökonomiſcher Hinſicht iſt die Turner'ſche Vorſchrift die beſte. Man löſt nach dieſer Jod in Ätzlauge bis zur ſchwarzbraunen Farbe auf, verdünnt mit deſt. Waſſer und leitet Schwefelwaſſerſtoff durch, bis die Flüſſigkeit farblos iſt und durch Eſſigſäure (oder jede verdünnte Mineralſäure) nicht mehr gefärbt wird. Die freigewordene Jodwaſſerſtoffſäure neutraliſirt man vorſichtig mit Kali, wobei es immer praktiſcher iſt, etwas zu wenig als zu viel Kali zu nehmen. Unzureichende Verdünnung der Flüſſigkeit kann Jodverluſt durch Bildung von Jodſchwefel herbeiführen (ſ. Herzog in B. Archiv d. Ph. 14 S. 90). Horemann (Pharm. C. B. 1838 S. 719) hat ebenfalls beſtättigt, daß es ſchwer hält, nach der Pr. Pharm. ein völlig jodſäurefreies Jodkalium darzuſtellen. Auch wird die angewandte Ätzkaliflüſſigkeit nur ſelten völlig frei von Kohlenſäure ſeyn und dadurch das Jodkalium mit kohlenſ. Kali verunreinigt werden. Das Jod iſt nicht vermögend, die Kohlenſäure auszutreiben, es bildet ſich doppelt kohlenſ. Kali und die Flüſſigkeit wird völlig neutral erſcheinen, nach dem Glühen aber ſtark alkaliſch reagiren. — Nach Wittſtein (Repert. 13 S. 227) reagirt auch ein von kohlenſ. Kali befreites, an der Luft vollkommen trocken bleibendes Jodkalium alkaliſch. Er löſte ein ſelbſt bereitetes Jodkalium in ſtarkem Alkohol auf, filtrirte die Auflöſung von dem ausgeſchiedenen kohlenſauren Kali ab und ließ das Jodkalium kryſtalliſiren. Das Salz wurde ſelbſt nach mehrwöchentlichem Liegen an der Luft nicht feucht, aber die Auflöſung deſſelben färbte das geröthete Lakmus deutlich blau. — Die von Baup angegebene Bereitungsart des Jodkaliums mittelſt Jod und Eiſen (ſ. 1. B. S. 860) findet Wittſtein ſehr unvortheilhaft, weil, anderer Nachtheile nicht zu gedenken, immer ein bedeutender Verluſt damit verbunden iſt, welcher von der von ſelbſt erfolgenden Zerſetzung des Jodeiſens und Entweichen des Jods herrührt. Das im Handel vorkommende Jodkalium iſt ſelten rein; es findet ſich mehr oder

Digitized by Google

weniger jodsaures Kali und kohlensaures Kali darin. Vom ersteren oft so viel, daß mit verdünnter Schwefelsäure die Lösung desselben eine tiefbraune Farbe annimmt und sogleich sich Jod ausscheidet. Von letzterem fand Hornemann einmal in 16 Unzen Jodkalium 2 Unzen. Derselbe wendet daher zur völligen Zersetzung der Jodsäure die Schwefelwasserstoffsäure an, wo man stets ein gutes und durch Schwefelsäure nicht gefärbt werdendes Präparat erhält. Wahrscheinlich ist auch dieses jodsaure Kali im Jodkalium die Ursache, daß die mit letzterem gemengten Salben so häufig eine gelbe Farbe annehmen, welcher Umstand wohl nicht immer dem Alter des Fetts zuzuschreiben ist. Die geringste Bildung einer Fettsäure muß hier eine Abscheidung von Jod und dieses ein Gelbwerden der Salbe bewirken. Nöthig ist es auch, das Jodkalium gegen die Einwirkung des Chlors gehörig zu schützen. Jodkalium, das in einem mit einem Glasstöpsel verschlossenen Glase befindlich und in der Nähe von Chlorwasser stand, welches häufig geöffnet wurde, färbte sich, durch Freiwerden von Jod, gelb.

Um Jodkalium auf kleine Mengen von Chlorverbindungen zu untersuchen, ist nach Rose's Ansicht folgende Methode die beste; sie gründet sich auf die schon von Gay-Lussac beobachtete große Schwerlöslichkeit des Jodsilbers in Ammoniak. Man setzt zur Auflösung des Salzes so lange salpetersaure Silberoxydlösung, als noch ein Niederschlag dadurch hervorgebracht wird, und darauf Ammoniak im Überschuß. Entsteht nach Umschütteln und Filtriren in der filtrirten Flüssigkeit durch Übersättigung vermittelst Salpetersäure nur eine Opalisirung, so war das Jodkalium entweder ganz oder doch fast ganz rein von Chlormetall, dessen Gegenwart sich, nach der Übersättigung durch Salpetersäure, durch einen Niederschlag von Chlorsilber zeigen würde.

Jodnatrium. Löst man nach Preuß (Ann. d. Ch. 26. S. 93) Jod in Ätznatrumlauge, dampft ab und glüht das Salz, so entweichen bei der Temperatur, in welcher das jodsaure Natrum zerlegt wird und die Masse anfängt weich zu werden, oder zu schmelzen, Jod in Gestalt dichter violetter Dämpfe. Die wässerige Lösung des so erhaltenen Salzes krystallisirt weit leichter und schneller, als die des Jodkaliums. Löst man die Krystalle in Wasser, so wird durch Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren auch selbst aus ziemlich verdünnten Lösungen alles Jod als ein feines, graues, metallischglänzendes Pulver ausgeschieden. Dieses Verhalten findet nach Liebig (Ann. 27 S. 43) darin seine Erklärung, daß jodsaures Natrum, mit oder ohne Überschuß von Alkali geglüht, im letztern Fall, unter Abscheidung von Jod, in Sauerstoffgas und in eine Verbindung zerfällt, die sich als basisch unterjodigsaures Natrum betrachten läßt; dieselbe wird erst bei Weißglühhitze zersetzt und zerlegt sich mit Wasser in Jodnatrium und jodsaures Natrum. — Die Krystalle, welche Preuß aus der geschmolzenen Masse erhielt, bestehen aus einer Doppelverbindung von jodsaurem Natrum mit Jodnatrium. Bei Zusatz von einer Säure zu ihrer Auflösung oxydirt sich das Natrium des Jodnatriums auf Kosten des Sauerstoffs der Jodsäure des jodsauren

Digitized by Google

Natrums, und das Jod des letztern, so wie das des Jodnatriums, scheidet sich in Gestalt eines dicken Niederschlags ab. Diese Erfahrung ist bei der Darstellung des Jodnatriums zu berücksichtigen. Am besten ist es daher, die geglühte Masse von der Auflösung des Jods in Natronlauge wieder in Wasser aufzulösen und so lange Schwefelwasserstoffsäure durchzuleiten, als noch eine Fällung von Schwefel bemerkbar ist, von dem Schwefel abzufiltriren und das Jodnatrium zur Krystallisation zu bringen.

Diejenigen Jodmetalle, die bereits zur medizinischen Anwendung gezogen wurden, sind oben im 1. B. S. 863—868 beschrieben worden.

Von den übrigen Jodmetallen ist noch des Jod-Antimons zu gedenken, indem dessen beide Bestandtheile sich so ausserordentlich leicht mit einander vereinigen, daß es nicht nöthig ist, daß einer derselben sich vorher in einem flüssigen oder dampfförmigen Zustand befinde. Ein Gemenge von 22 Th. Jod und 64 Th. Antimon verbindet sich bei einer Temperatur von 50—60 R. zu Jod-Antimon unter starker Erhitzung und Entwickelung von rothen Dämpfen. Ja selbst bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Verbindung zwischen Jod und Antimon, wenn beide Körper im feinzertheilten Zustande mit einander gemengt einige Zeit in Berührung bleiben. Das Jodantimon destillirt als dunkelrothbraune Flüssigkeit über, die schnell zu einer fast metallisch glänzenden, theils braunrothen, theils zinnoberrothen Masse gesteht, welche durch Wasser und Alkohol zersetzt wird.

Zur Ausmittlung einer Jodverbindung in gerichtlich-medizinischen Fällen ist die fragliche Substanz mit so viel Ätzlauge zu zersetzen, daß sie eine deutliche alkalische Reaction zeigt, darauf bis zur Honigdicke zu verdampfen, wenn sie nicht schon diese Consistenz besitzt, dann mit ihrem 3fachen Gewicht Alkohol wohl untereinander zu schütteln, durch Leinwand zu gießen, den Rückstand nochmals mit Alkohol auszuwaschen, dann sämmtliche alkoholische Flüssigkeiten bis zur Trockne zu verdunsten und den erhaltenen Rückstand in einem kleinen Porcellantiegel zu verkohlen. Die kohlige Masse wird hierauf mit wenigem destillirten Wasser ausgezogen, der Auszug filtrirt, ein kleiner Theil des Filtrats mit Schwefelsäure übersättigt, mit etwas von einer heißbereiteten Stärkeauflösung vermischt und endlich zu der Mischung Chlorwasser unter stetem Umrühren tropfenweise zugesetzt. Bei Anwesenheit von Jod wird beim Zusatz des Chlorwassers zu irgend einem Zeitpunkt eine blaue, violette oder röthliche Färbung entstehen, je nach der Menge des vorhandenen Jods.

Kali. (2. B. S. 3.)

Der Liquor Kali caustic. wird beim Abrauchen in eisernen Gefäßen gewöhlich da, wo er zugleich mit Eisen und Luft in Berührung steht, in Folge der Reaktion des gebildeten kohlens. Kalis auf das Eisen braun gefärbt. Dieser doppelten Verunreinigung kann durch Zusatz von etwas Kalkhydrat vorgebeugt werden. Den Kalk entfernt man dann durch Absetzenlassen in einem verschlossenen Gefäße, Decantiren und Filtriren (B. R. VII. 226).

Digitized by Google

Von Kieselerde freies Kali wird nach Artus (Journ. f. prakt. Ch. XV. S. 124) erhalten, wenn man das zu seiner Darstellung dienende kohlensaure Kali (Pottasche) mit seinem gleichen Gewichte kalten Wassers übergießt, 36 Stunden stehen läßt, dann die Flüssigkeit abgießt, auf jedes Pfund Pottasche 6—8 Loth frisch geglühte Holzkohle zusetzt, umrührt, 24 Stunden stehen läßt, filtrirt und zur Trockne verdampft. Die Kohle scheidet alle Kieselerde aus dem kohlensauren Kali ab.

Heller (Br. Arch. d. Pharm.) fand in den Produkten, die bei der Kaliumbereitung zugleich mit übergehen (s. 2. B. S. 13 u. 16) und der Luft länger ausgesetzt bleiben, eine neue Säure, welche er mit dem Namen Rhodizonsäure bezeichnete. Dampft man die freiwillig entfärbte Lösung des Kohlenoxydkaliums ab, so wird kohlensaures Kali erhalten, was aber nicht geschieht, wenn man die noch rothgelbe Lösung verdampft, wo durch Reagentien andere Reaktionen hervorgerufen werden. Aus dem schwarzen Kohlenstoffkalium nimmt mit Schwefelsäure gesäuerter absoluter Alkohol nichts besonders auf; behandelt man das rothgewordene Kohlenkalium aber ebenso, so findet man darin eine eigenthümliche Säure, die mit Kali eine schön blutrothe Verbindung bildet, die in Alkohol unlöslich ist und durch Glühen kohlensaures Kali hinterläßt. Aus der Kaliverbindung läßt sich die neue Säure darstellen, wenn man das rhodizonsaure Kali in absolutem Alkohol, worinnen es nicht löslich ist, vertheilt und mit Alkohol verdünnte Schwefelsäure vorsichtig hinzusetzt. Ein Überschuß von Schwefelsäure läßt sich durch etwas Barytwasser entfernen. Durch Verdampfen der alkoholischen Auflösung erhält man die Säure in farblosen, durchsichtigen, nadelförmigen, zuweilen auch in körnigten Krystallen, die säuerlich, etwas zusammenziehend schmecken, Lakmus röthen und mit Wasser und Alkohol farblose Auflösungen geben. Durch concentrirte Säuren wird sie zersetzt, in einer die Siedhitze des Wassers übersteigenden Wärme wird sie grauschwarz, und die Zersetzungsprodukte verflüchtigen sich ohne Rückstand. In ihrer Auflösung bringen Alkalien blutrothe, Bleisalze granatbraune Niederschläge hervor. Die Rhodizonsäure scheint aus einer gleichen Anzahl Atome Kohlenstoff und Sauerstoff zu bestehen.

Dr. Polya hat ein neues Präparat, welches er mit dem Namen Anthrakokali bezeichnet, als Heilmittel gegen die Flechten in den Arzneischatz eingeführt, welches nach seiner Vorschrift (s. B. Rep. XI. S. 367) auf die Weise dargestellt wird, daß man zuerst eine ätzende Kalilauge anfertigt und diese so weit abdampft, bis sie zu schäumen aufhört und gleich einem Öl mit ebener Oberfläche fließt. 7 Unzen des so bereiten Kalihydrats im schmelzenden Zustande vermenge man mit 5 Unzen alkoholisirtem Steinkohlenpulver und rühre das Ganze einige Zeit lang wohl untereinander. Nachdem das Gefäß vom Feuer genommen ist, reibt man das Präparat mit einem erwärmten Pistill, bis es erkaltet und in ein gleichmäßiges schwarzes Pulver verwan-

Digitized by Google

delt iſt, welches man ſogleich in gewärmte Glasfläſchchen von einer Unze füllt und an einem trocknen Orte zum Gebrauch aufbewahrt. Auſſer dieſem einfachen Anthrokakali verordnet Polya auch ein geſchwefeltes Anthrakalali, welches nach der obigen Methode dadurch bereitet wird, daß man 5 Unzen alkoholiſirter Steinkohle zuerſt mit 1 Unze gewaſchener Schwefelblumen vermengt und dann erſt in 7 Unzen ſchmelzenden Kalihydrats auflöſt. Beide Präparate ſtellen ein ſchwarzes, ſehr zartes, abfärbendes, alkaliſch reagirendes Pulver dar; ſie beſitzen einen alkaliſch ſcharfen Geſchmack und erregen auf der Zunge eine Empfindung von Brennen; der Geruch iſt unbedeutend rußähnlich; ſie ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an, ohne zu zerfließen. Im Waſſer iſt das Pulver beinahe vollſtändig auflöslich, und die Solution beſitzt eine ſchwarzbraune Farbe; die Auflöſung des geſchwefelten Anthrakokalis zeichnet ſich durch eine grünliche, ſchwarzbraune Farbe aus. Durch ſtarke Säuren wird die Solution zerſetzt und die Kohle in ſchwarzen Flocken präcipitirt. In Alkohol iſt das Anthrakokali nur wenig löslich.

Bei der Darſtellung des Anthrakokalis iſt es ein Haupterforderniß, eine in Kali lösliche Steinkohlenart auszuwählen; ſonſt erhält man kein brauchbares Präparat. Polya bedient ſich der Steinkohle von Fünfkirchen im Baranger Comitat. Buchner vermuthet, daß dies eine Braunkohle iſt; denn die eigentlichen Schwarzkohlen, welche das beſte Leuchtgas liefern, ſind in Kali unauflöslich, während die Braunkohlen darin auflöslich ſind. Nach Kaiſer laſſen ſich die verſchiedenen Schwarz- und Braunkohlen eintheilen: a) in ſolche, welche in Kalilauge unauflöslich ſind, wohin die Schwarzkohlen im engeren Sinn gehören; und b) in ſolche, welche in Kali, wo nicht ganz, doch größtentheils auflöslich ſind, welche er zu den Braunkohlenarten zählt. Die Kohle von Fünfkirchen iſt demnach keine Schwarzkohle im engeren Sinn, da ſie ſich im ſchmelzenden Kalihydrat auflöſt. Buchner bediente ſich zur Darſtellung des Anthrakokalis einer Braunkohle aus der Münchner Gegend und erhielt damit ein Präparat, das mit der von Polya gegebenen Beſchreibung vollkommen übereinſtimmte und ſich in Waſſer auflöſte. Buchner iſt übrigens der Meinung, daß, wenn man ſich zur Darſtellung des Anthrakokalis Glanzruß (Fuligo splendens) ſtatt Braunkohle bedient, ein eben ſo wirkſames Präparat enthalten werden würde.

Kali sulphurat. (2. B. S. 17). Herberger (Jahrb. d. pr. Ph. III. IV. S. 275) hat durch Verſuche bewieſen, daß ſich beim vorſichtigen Zuſammenſchmelzen von Schwefel und baſiſch kohlenſaurem Kali, wenn man die Entzündung des Gemiſches ſorgfältig verhütet, überhaupt keine ſtärkere Hitze anwendet, als zur Bildung des Schwefelkaliums erforderlich iſt, ebenſo wie beim Kochen von Kali, Schwefel und Waſſer, neben Schwefelkalium kein ſchwefelſaures, ſondern unterſchwefligſaures (und ſchwefligſaures) Kali bildet. Bei Anwendung von größerer Hitze, als zur Bildung des Schwefelkaliums erforderlich iſt, vorzüglich aber, wenn ſich das Gemiſch entzündet, zerſetzen ſich unterſchwefligſaures und ſchwefligſaures Kali in ſchwefelſaure Salze, ſo daß man in unvorſichtig bereiteter Kaliſchwefelleber, ſelbſt wenn durch Anwen-

Digitized by Google

dung von reinen Stoffen eine zufällige Verunreinigung durch schwefelsaures Kali vermieden worden wäre, stets mehr oder weniger von letzterer Verbindung auffinden wird. Es ist daher das schwefelsaure Kali kein wesentlicher Bestandtheil der officinellen Schwefelleber; dagegen aber ist ein wechselndes Verhältniß der vorhandenen Mengen des unterschwefligsauren und schwefligsauren Kalis selbst bei der größten Vorsicht nicht zu vermeiden.

Lac (2. B. S. 27). Das **Emulsin** (S. 42) wird nach **Thomson** auf die Weise dargestellt, daß man süße Mandeln unter allmählichem Zusatz von etwas Wasser in einem Mörser zu einer milchigen Flüssigkeit zerreibt und diese dann mit dem 4fachen Volum Äther tüchtig durcheinander schüttelt, um eine innige Mischung zu erhalten. Auf dem Boden des gut verschlossenen Gefäßes lagert sich nach und nach eine klare Flüssigkeit ab, welche nach 3 Wochen mittelst eines Hebers abgelassen und filtrirt wird. Zu der einen Hälfte der klaren Auflösung gießt man eine reichliche Quantität Alkohol, welcher eine bedeutende Abscheidung von Emulsin in weißen Flocken bewirkt. Aus der andern Hälfte läßt sich das Emulsin durch Erhitzen bis zum Siedpunkt abscheiden, wo es sich als flüssiges Coagulum absetzt. **Thomson** wusch das mittelst Alkohol gefällte Emulsin mit derselben Flüssigkeit aus und trocknete es über Schwefelsäure im luftleeren Raum. Es bildete in diesem Zustande ein weißes, geschmack- und geruchloses Pulver, löslich in Wasser und Äther. Es besteht in 100,000 Theilen aus 49,025 Kohlenstoff, 18,910 Stickstoff, 7,788 Wasserstoff, 24,277 Sauerstoff. Charakteristisch ist das Verhalten des Emulsins gegen Baryt in der Siedhitze, wo bei 6stündigem Kochen sich fortdauernd Ammoniak entbindet. Leitet man hierauf durch die Auflösung einen Strom von Kohlensäure, filtrirt und verdampft die klare Auflösung zur Trockne, so erhält man ein Salz von ausgezeichnet bitterem Geschmack. **Thomson** erklärt daher das Emulsin für ein **Amid** und das durch die Einwirkung des Baryts gebildete Salz für eine Verbindung des letztern mit einer Säure, welche er **Emulsinsäure** nennt.

Nach **Robiquet** (Arch. 15. S. 88) sind in der Mandelmilch folgende Stoffe enthalten: 1.) Eine Art Eiweißstoff, der durch Hitze ein matt weißes Coagulum gibt. 2.) Eine opalisirende Materie, die nicht krystallisirt, deren concentr. Auflösung aber beim Erkalten zu Gelee gesteht. 3) Eine Materie, die weder coagulirt, noch beim Erkalten dicklich wird, und einer Krystallisation fähig scheint. Dieses letzte Produkt nennt **Robiquet** Synaptas; es ist diejenige Substanz, welche auf das **Amygdalin** wirkt und unter Einfluß von Feuchtigkeit das ätherische Bittermandelöl damit hervorbringt. **Robiquet** stellt das **Synaptas** auf folgende Weise dar: Die Kleie von Öl befreiter süßer Mandeln wird mit ihrem doppelten Gewicht Wasser macerirt und nach 2 Stunden einem allmählich vermehrten Druck unterworfen, filtrirt, die albuminöse Materie durch Essigsäure gefällt, aufs neue filtrirt, das Gummi durch essigs. Blei abgeschieden und nach neuer Filtration

Digitized by Google

aus der Flüssigkeit der Bleiüberschuß durch Schwefelwasserstoff entfernt, der Überschuß von Schwefelwasserstoff wird mit der Luftpumpe weggenommen, das Schwefelblei durch Filtriren entfernt, und endlich das Synaptas durch einen hinreichenden Zusatz von Alkohol gefällt, gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen und in der Leere getrocknet. Der Gehalt an Zucker, welcher krystallisirbar ist, bleibt in Auflösung. Das Synaptas ist gelblichweiß, brüchig, bald glänzend wie Firniß, bald matt und schwammig; leicht löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Die wässerige Auflösung coagulirt bei ohngefähr 60° C., wird aber weder durch Säuren, noch durch essigs. Bleioxyd gefällt. Sie hat nicht die Eigenschaft, wie das Diastas, die Bildung des Kleisters zu verhindern, wenn Stärkmehl mit Wasser bis 60° C. erhitzt wird. Sie reagirt sehr stark auf das Amygdalin, selbst bei 80° C.. Die Auflösung wird an der Luft zersetzt, trübt sich mit jedem Tage mehr und nimmt einen stinkenden Geruch an; nach einiger Zeit lagert sich ein weißer, flockiger, sehr reichlicher Niederschlag ab. Durch Einwirkung der Wärme gibt das Synaptas ein brenzliches Öl und ein saures Produkt, das wenig Ammoniak enthält. Ein Tropfen Jodtinktur, einer Auflösung von Synaptas zugesetzt, bewirkt sogleich eine intensiv rothe Färbung desselben ohne Niederschlag. Das Synaptas ist wohl von dem Emulsin, wie es nach obiger Vorschrift erhalten wird, nicht wesentlich verschieden.

Magnesia (2. B. S. 44). Die von mehreren Chemikern getheilte Ansicht, daß die Bittererde in mehreren Verhältnissen sich mit Wasser verbinden könne, fand Rees durch Versuche nicht bestätigt. Er stellte das Hydrat dar durch Digeriren frisch calcinirter Bittererde mit kaltem Wasser und Trocknen in einem Wasserbade. Die Bittererde nimmt nicht mehr Wasser auf, wenn man sie auch 24 Tage lang in einem verschlossenen Gefäße mit dem Wasser stehen läßt. Die Verbindung entsteht eben so schnell, wenn man die Magnesia nur befeuchtet und unmittelbar über dem Wasserbade trocknet. Wenn man kochendes Wasser statt des kalten nimmt, wird ebenfalls kein anderes Resultat erhalten. Die Verhältnisse der Analyse ergeben, daß in dem Hydrat 1 At. Bittererde mit 1 At. Wasser verbunden ist. Der Niederschlag, welchen man durch Zusatz von Ammoniak zu einer Auflösung von Bittersalz erhält, hat dieselbe Zusammensetzung, welche auch das natürliche Hydrat aus Amerika zeigt.

Nachtrag zur kohlensauren Bittererde. (2. B. S. 101.)

Die Bereitung der kohlensauren Bittererde ist besonders lohnend für jene Gegenden, wo die wohlfeile Erzeugung der Schwefelsäure und das Vorkommen des Magnesits die Fabrikation des Bittersalzes gestattet. Zur Erzeugung dieses Produkts im Großen hat Werner (Journ. f. pr. Ch. 15. S. 434) eine Anleitung gegeben. Um nun aus dem so erzeugten Bittersalz sowohl leichte als auch schwere officinelle kohlensaure Bittererde darzustellen,

Digitized by Google

befolge man folgendes Verfahren, das sich auf Zerlegung des Bittersalzes zuerst mit kohlensaurem Natrum, dann mit kohlensaurem Kali gründet. In einen Kessel von Kupfer wird so viel einer filtrirten und verdünnten Bittersalzlauge eingetragen, daß das Verhältniß des Bittersalzes sich wie 1 zu 15 Wasser verhält und selbiger etwas über den dritten Theil angefüllt wird. In einem zweiten daneben befindlichen Kessel von Eisen wird krystallisirtes kohlensaures Natrum, zu gleichen Theilen des Bittersalzes gerechnet, ebenfalls in der 15fachen Menge Wasser aufgelöst. So wie beide Flüssigkeiten sieden, wird die Natrumlauge mittelst eines Hahns oder einer Schöpfkelle in fortwährendem schwachen Strom in die Bittersalzlauge eingetragen, letztere immerwährend umgerührt. Unter heftigem Brausen der entwickelten Kohlensäure scheidet sich die Bittererde in leichten Flocken aus; man kocht noch ½ Stunde lang, füllt dann das Ganze in ein Decantirbütte, es nach einigen Stunden der Ruhe überlassend. Die vom Niederschlag klar abgegossene Flüssigkeit, die man in Spitzbeuteln abtropfen läßt, erhitzt man dann neuerdings zum Kochen und zerlegt jetzt vollends mit kohlensaurem Kali in geringem Überschuß, wo dann dieser zweite Niederschlag in einer besondern Decantirbütte von der Lauge getrennt, diese auf Glaubersalz und schwefelsaures Kali verwendet wird. — Beide Niederschläge werden für sich vollkommen ausgewaschen, in den Spitzbeuteln abtropfen gelassen und dann auf Horden, welche 6′ lang, 3′ breit und mit starker gebleichter Leinwand straff überspannt sind, 3—4 Finger hoch ausgebreitet und in mäßiger Wärme, die 30° R. nicht übersteigen darf, getrocknet. Die Meinung, daß der Niederschlag recht locker ausfalle, wenn er auf porösem Stein getrocknet werde, ist unrichtig, denn es wird dadurch gerade das Gegentheil bewirkt, indem die Kraft, mit der die poröse Masse das Wasser anzieht, wirkt verhältnißmäßig gleich der einer Presse, und die Theilchen treten näher aneinander. Sind die Niederschläge auf den Horden ziemlich trocken, so werden sie in kleinere Stücke der bekannten Form geschnitten und vollends ausgetrocknet.

Malthum (2. B. S. 48). Fuchs hat eine neue Methode das Bier auf seine wesentlichen Bestandtheile zu untersuchen im 9. B. des Journ. f. pr. Ch. S. 401 bekannt gemacht, die wesentlich in Folgendem besteht: Von einer gegebenen Menge, z. B. 1000 Gr. Bieres wird durch Kochen aller Alkohol ausgetrieben. In dem hierauf wieder gewogenen Bier wird so viel Kochsalz aufgelöst, als es aufnimmt. Rechnet man vom ganzen Quantum des eingekochten Biers so viel Wasser ab, als das Kochsalz (der Berechnung nach) zur Auflösung bedarf, so ergibt sich als Rest das Extract; denn die extracthaltige Flüssigkeit nimmt so viel Salz auf, als wenn kein Extract in derselben enthalten wäre. Ferner löst man in einer (nicht eingekochten) Portion Bier so viel Kochsalz auf, als dasselbe aufnimmt. Die Gewichtsabnahme von der Summe des Gewichts des Biers und des Salzes bestimmt die entwichene Kohlensäure. Aus dem zur Auflösung verbrauchten Wasser wird durch Subtraktion seines Gewichts von der ganzen Biermenge das gemeinschaftliche Gewicht des Alkohols und des Extracts berechnet; wird hievon

Digitized by Google

wieder das oben in Erfahrnung gebrachte Gewicht des Extracts abgezogen, so erfährt man die Quantität des Alkohols, der jedoch im Verhältniß des vorhandenen Wassers mit solchem vermischt ist. Hiezu berechnete der Verfasser eine besondere Tabelle. In Betreff der Auflöslichkeit des Kochsalzes in Wasser fand Fuchs dieselbe durch neue Versuche bei 0° bis 30 R. = 36 in 100 Th. Wasser. — Als gut anerkanntes Münchner Bier bestund nach Fuchs's Analyse aus 90,7 Wasser, Extract (Malzzucker, Malzgummi, Hopfenbitter) 6,0, Alkohol 3,2, Kohlensäure 0,1 (s. Dingl. polytechn. J. 2. Nov. Heft 1836. S. 309). Auch Dr. Joss (d. prakt. Anleitung zur Untersuchung der Biere Wien 1838) hat nach der Fuchs'schen halimetrischen Probe einen Leitfaden bearbeitet, der in einer populären Sprache abgefaßt ist (siehe auch über Bieruntersuchung von Herberger im Jahrbuch f. prakt. Pharmacie 3. u. 4. Lieferung 1838. S. 34).

Manganum (2. B. S. 52). Jahn befolgte zur Darstellung des reinen schwefelsauren Manganoxyduls folgendes Verfahren (s. Ann. d. Ph. 28. S. 101): Er behandelte gepulverten krystallisirten Braunstein kalt mit Salpetersäure und kochte das mit Wasser abgewaschne Pulver mit Vitriolöl zur Trockne ein. Der Rückstand wurde im Wasser aufgeweicht, aus der filtrirten Flüssigkeit das Kupfer durch Schwefelwasserstoff entfernt, dann abgedampft und der Rückstand ½ Stunde lang heftig geglüht. Da die wässerige Auflösung desselben immer noch Eisen enthält, wurde sie 14 Tage lang mit frisch gefälltem kohlens. Manganoxydul unter Erhitzung digerirt, aber ohne daß das Eisen vollständig dadurch entfernt werden konnte. Man mischte nun die Flüssigkeit mit Galläpfeldecoct und erhitzte mit Eiweiß; aber erst zweimalige Behandlung auf diese Weise lieferte eine Flüssigkeit, welche von Galläpfeldecoct weißlich, von Kaliumeisencyanür weiß und von Schwefelwasserstoffammoniak röthlichgelb gefärbt wurde. — Die so weit gereinigte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand nochmals scharf geglüht. Beim Wiederauflösen in Wasser blieb wieder etwas Eisenoxyd, aber auch Manganoxyd zurück. Die blaßrosenrothe Lösung gab beim Abdunsten eine Salzkruste von kleinen, spießigen Krystallen, welche sich beim Erkalten mit Zurücklassung von etwas Gyps fast ganz wieder auflöste. In den wieder zur Syrupsdicke eingeengten Flüssigkeiten bildeten sich erst nach mehrere Wochen langem Stehen an einem kalten Orte große blaßviolette Krystalle. Aus der Mutterlauge erhielt man nach weiterer Verdampfung erst dann Krystalle, als man sie längere Zeit in eine mäßig geheizte Stube stellte.

Aus der Auflösung dieses schwefelsauren Manganoxyduls fällte Schwefelwasserstoffammoniak hellfleischrothes, beim Auswaschen mit Wasser lichtolivengrün, beim Trocknen an der Luft dunkelkastanienbraun, endlich graubraun werdendes Schwefelmangan. Beim Erhitzen änderte es, unter Abgabe von Schwefel und Wasser, seine Farbe in Grün um.

Mucilagines (2. B. S. 61). Durch Behandlung des Gummis, Pflanzenschleims, Milchzucker und der Gallerte mit Salpetersäure bildet sich

Digitized by Google

eine eigenthümliche Säure, die Schleimsäure (S. 63. S. 531); jedoch entstehen nebenbei noch Kleesäure und Zuckersäure. Die Schleimsäure wird erhalten, wenn man Gummi oder Milchzucker in einer Retorte mit 6 Th. verdünnter Salpetersäure so lange erhitzt, bis die Salpetersäure überdestillirt ist. Beim Erkalten des Rückstandes fällt die Schleimsäure als weißes Pulver nieder, welches auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Die aus Gummi dargestellte Säure soll nach Laugier (Gilbert's Ann. 42. S. 228) schleimsauren und kleesauren Kalk enthalten; durch mehrmaliges Digeriren mit sehr verdünnter Salpetersäure kann der kleesaure Kalk entzogen werden. — Die Schleimsäure erscheint als ein sandiges, weißes Pulver, welches Lakmus röthet und einen schwach säuerlichen Geschmack besitzt. Sie bedarf zu ihrer Auflösung 60—80 Theile kochendes Wasser, und beim Erkalten schlägt sich ⅓ wieder aus der Lösung nieder. Mit den Basen gibt sie meistens unlösliche Salze, nur die alkalischen Salze derselben sind in Wasser löslich. Bei der trocknen Destillation zerfällt die Schleimsäure in Brenzschleimsäure, Kohlensäure und Wasser. Sie besteht im wasserfreien Zustande aus 6 At. Kohlenstoff, 8 At. Wasserst. und 7 At. Sauerst.

Naphtha (2. B. S. 69). Die von Böttger entdeckte Essigäthersäure, die auf ähnliche Weise, wie die Seite 831 erwähnte Schwefeläthersäure dargestellt wird, besitzt ein spec. Gewicht von 0,992, ist wasserhell, riecht nicht unangenehm und durchaus nicht so penetrant, wie die Schwefel- und Salpeteräthersäure, ihr Geruch erinnert stark an Essignaphtha, sie röthet das Lakmuspapier, bleibt beim Kochen mit einem gleichen Volum Vitriolöl vollkommen wasserhell, bewirkt in der Hitze keine Ausscheidung von Gold aus einer Goldsolution und verhält sich indifferent gegen Kalkwasser und Bleizuckerlösung. Durch Silberauflösung entsteht in der Säure augenblicklich eine starke weiße Trübung und nach einiger Zeit ein graulichweißer, in Ammoniak löslicher Niederschlag.

Die Salpeteräthersäure, auf ebendieselbe Weise erhalten, wie die Essigäthersäure, erscheint wasserhell, riecht ähnlich der Schwefeläthersäure, erinnert jedoch noch an den Geruch von Salpeteräther. Mit Vitriolöl erhitzt, nimmt sie eine blaßgelbliche Farbe an und mit Goldauflösung gekocht, wird alles Gold metallisch ausgeschieden, ebenso wird beim Kochen derselben mit Silbersolution das Silber metallisch gefällt. Obwohl die Salpeteräthersäure stark sauer reagirt, so bewirkt doch ein Zusatz von kohlensaurem, ja selbst von doppelt-kohlensaurem Natrum nicht das mindeste Aufbrausen, welches dagegen beim Vermischen der Schwefeläthersäure mit dem kohlens. Natrum heftig stattfindet.

Olea et Pinguedines (2. B. S. 105). Pelouze und Boudet (Repert. 15. S. 252) haben gefunden, daß es 2 wesentlich verschiedene Arten von Elain (s. 2. B. S. 14) gibt, von denen die eine in den nicht trocknenden Ölen, den süßen Mandeln, Oliven, Haselnüssen, im Menschenfett,

Digitized by Google

Schweinfett u. ſ. w., die andere in den trocknenden Ölen des Leins, der welſchen Nüſſe, des Mohns, des Hanfs, in dem flüſſigen Öle der Cacaobutter u. ſ. f. enthalten iſt. In den Ölen enthalten beide Arten von Elain ſtets ein und daſſelbe Margarin (oder Stearin) aufgelöſt, denn ſie bekamen daraus immer eine bei 60° ſchmelzbare Margarinſäure. Im Elain des Menſchenfetts findet ſich noch Margarin, in dem des Schweinfetts aber Stearin. — Beide Arten von Elain unterſcheiden ſich von einander durch ihre ſehr verſchiedene Löslichkeit in mehreren Auflöſungsmitteln; ferner: das eine trocknet aus, das andere nicht; das eine bleibt bei Behandlung mit ſalpetriger Säure in jedem Verhältniſſe flüſſig, während ſich das andere dadurch in Elaidin (ſ. 2. B. S. 130) verwandelt; endlich das erſtere enthält, weſſen Urſprungs es auch ſey, ſtets eine geringere Menge Waſſerſtoff als das zweite. Auſſerdem haben die aus beiden bereiteten Ölſäuren auch eine verſchiedene Zuſammenſetzung, und die ſalpetrige Säure bildet mit der einen Elaidinſäure, mit der andern aber nicht. Jedoch läßt ſich das Elain von den letzten Spuren Margarin nicht gänzlich befreien, das Margarin aus dem Palmöl konnte dagegen von Elain befreit dargeſtellt werden. Das Palmöl, welches im friſchen Zuſtande einen gewürzhaften Geruch, eine gelbröthliche Farbe, butterartige Conſiſtenz beſitzt und bei 27° ſchmilzt, wurde zur Trennung ſeines flüſſigen Antheils unter die Preſſe gebracht. Die erhaltene feſte Maſſe gab an kochenden Alkohol etwa ¼ ihres Gewichts einer ſauren, in verdünnter Kalilauge löslichen Subſtanz ab, die aus Margarinſäure und Elainſäure beſtand. Der ungelöſte Antheil des Palmöls zeigte, nachdem er durch wiederholte Behandlung mit Äther und Preſſen von dem noch dabei befindlichen Elain befreit war, alle Eigenſchaften des Margarins und wurde durch Ätzlauge ausſchließlich in Margarinſäure und in Glycerin verwandelt. Die Exiſtenz der Margarinſäure und Elainſäure im freien Zuſtande im friſchen Palmöl, von dem ſie ¼ ſeines Gewichts ausmachen, iſt eine beachtenswerthe Thatſache, ſo wie, daß das Palmöl, in dem Grade, als es älter wurde, einen höhern Schmelzpunkt annahm und darin die Fettſäuren vermehrt gefunden wurden. Durch Behandeln des friſchen Palmöls mit Waſſer, Filtriren und Abrauchen der Flüſſigkeit ſtellten Pelouze und Boudet auch freies Glycerin daraus dar. Im ältern Öl fand es ſich vermindert und mit Talgſäure verbunden. Dieſe freiwillige Verſeifung des Palmöls ſcheint durch ein eigenthümliches, darin enthaltenes Ferment veranlaßt zu werden, welches gegen die fetten Körper die Rolle übernimmt, die die Bierhefe gegen den Zucker, das Emulſin gegen das Amygdalin ſpielt. Schon früher fand auch Guibourt in dem Waſchwaſſer der Galam-Butter eine flüſſige, zuckerartige Subſtanz, die wohl ebenfalls nur aus Glycerin beſtand. — Der feſte Theil des Menſchenfettes und der Muscatbutter iſt von derſelben Beſchaffenheit, wie das Margarin des Palmöls; der des Kokosnußöls iſt aber merkwürdigerweiſe dem Elaidin vollkommen gleich und wird in einigen Gegenden Afrikas zur Bereitung von Lichtern angewendet. — Daß übrigens die feſten Antheile verſchiedener fixen Öle, nachdem ſie durch Preſſen ꝛc. von den ſie begleitenden flüſſigen befreit

Digitized by Google

ſind, ſehr ungleiche Schmelzpunkte haben, iſt ſchon früher beobachtet worden, obwohl dieſer Umſtand um ſo ſchwieriger zu erklären war, da doch alle dieſe Stoffe, weſſen Urſprungs ſie auch ſeyn mögen, durch den Verſeifungsproceß in Glycerin, Stearinſäure und Margarinſäure verwandelt werden. Nach Pelouze und Boudet ſcheint dieſe Ungleichheit der Schmelzpunkte davon abzuhängen, daß zwiſchen dem Stearin und Margarin und dem Elain wirkliche Verbindungen in beſtimmten Verhältniſſen ſtattfinden, welche bei ſtets unveränderlichen, allein nothwendigerweiſe verſchiedenen Temperaturen ſchmelzen. So beſteht die Cacaobutter (2. B. S. 137) faſt gänzlich aus einer kryſtalliſirbaren, bei 29° ſchmelzbaren Subſtanz, in der das Stearin mit dem Elain vereinigt iſt, denn durch Verſeifung wandelt ſie ſich in Stearin- und Elainſäure um. Die aus dem Olivenöl erhaltene feſte Subſtanz ſchmilzt bei 20° und muß als aus Elain und Margarin gebildet betrachtet werden.

Das Elaidin wird, wie im 2. B. S. 130 geſagt worden iſt, aus den nicht trocknenden Ölen durch Einwirkung der ſalpetrigen Säure auf das Elain und Margarin derſelben gebildet, und es wird ferner die durch Verſeifung aus dieſen Ölen entſtandene Elainſäure und Margarinſäure durch daſſelbe Agens in Elaidinſäure verwandelt. Unterwirft man aber jeden der nähern Beſtandtheile oder jede der in den fetten Körpern angezeigten beſtimmten Verbindungen abgeſondert der Einwirkung der ſalpetrigen Säure, ſo ſtimmt das Reſultat dieſer Verſuche nicht immer mit den Vorausſetzungen überein. Das reine oder, wie z. B. in der Cacaobutter, mit Elain verbundene Stearin erleidet durch ſalpetrige Säure keine Veränderung; desgleichen wird auch die Stearinſäure, das Verhältniß der ſalpetigen Säure und die angewandte Temperatur ſey welche ſie wolle, nicht verändert. Aber während das mit Elain verbundene und im Olivenöl aufgelöſte Margarin, und die in der Elainſäure aufgelöſte Margarinſäure (das ſaure Produkt der Verſeifung des Olivenöls) ſich leicht in Elaidin und Elaidinſäure verwandeln, ſo zeigen daſſelbe Margarin und dieſelbe Margarinſäure im reinen Zuſtande ſich gegen ſalpetrige Säure ganz indifferent, denn nach einer ſolchen, ſelbſt in der Wärme bewirkten Behandlung beſitzen ſie noch alle ihre früheren Eigenſchaften. Die Verbindung des Elains mit dem Margarin, welche aus dem Olivenöl dargeſtellt wird, verhält ſich bei Gegenwart von ſalpetriger Säure dergeſtalt, daß das Elain zu Elaidin wird, während das Margarin unverändert bleibt, ſo, daß das Produkt einen zwiſchen dem des Elaidins und des Margarins liegenden Schmelzpunkt beſitzt, und die durch Verſeifung daraus erhaltene Fettſäure mittelſt Alkohol leicht in bei 60° ſchmelzbare Margarinſäure, welche zuerſt herauskryſtalliſirt, und in bei 45° ſchmelzbare Elaidinſäure, die man in der Mutterlauge findet, getrennt werden kann. Dahingegen werden in allen Fällen das Elain und die Elainſäure der nicht trocknenden Öle, des Menſchenfetts, des Schweinefetts in Elaidin und in Elaidinſäure verwandelt. — Behandelt man auf der andern Seite reines Elaidin, gleichviel ob von einem ſolidificirten Öl, oder direct aus Cacaobutter gewonnen, mit einem bedeutenden Überſchuß von

Digitized by Google

salpetriger Säure, so wird es schnell flüssig und stellt eine neue Modification dar, welche auf einmal das Glycerin und die Elaidinsäure ganz verändert, woraus man sie gebildet annehmen muß, enthält. Die Elaidinsäure ist durch eine neue, weit höher oxydirte Säure ersetzt, die man nicht mehr mit dem Glycerin verbunden findet, denn dieses hat sich zersetzt, sondern mit Ammoniak oder seinen Elementen. Das Ammoniak befindet sich in der neuen Verbindung nicht in derselben Form, wie in den Ammoniaksalzen, es wird nicht durch Säuren daraus abgeschieden und entwickelt sich nur langsam durch mehrere Alkalien. In diesem neuen neutralen Fettkörper scheint das Ammoniak dieselbe Rolle zu spielen, wie das Glycerin bei dem Margarin und dem Stearin.

Brandes (Arch. d. Pharm.) hat das talgartige Öl der Cocosnuß — welches, wie oben angeführt, Elaidin enthalten soll, — ebenfalls näher untersucht und das Cocosnußstearin — welches den flüssigen Antheil 8—10 Mal überwiegt — Cocin, so wie das Verseifungsprodukt desselben Cocinsäure genannt. Letztere kommt auch schon gebildet in der Schale der Cocosnuß vor. Übrigens sind Brandes Untersuchungen nicht geeignet, die Annahme von Elaidin im Cocostalg zu unterstützen, man müßte dann das Cocin für ein Gemenge oder eine Verbindung des Elaidins mit andern Stoffen erklären.

Oleum laurinum (2. B. S. 236). In Griechenland findet sich dieses Öl während der Sommermonate fortwährend im flüssigen Zustande, und nur zur Zeit, wenn es kühler wird, beginnt sich das Stearin in Wärzchen auszuscheiden. Landerer erhielt aus 10 Pfund Lorbeeröls, das lange Zeit ruhig gestanden hatte, ein krystallinisches Fett in weißen, ansehnlichen, prismatischen Formen. Sie hatten den Geschmack und Geruch der Lorbeeren.

Oleum Cacao (2. B. S. 137). Bouſſingault beobachtete, daß die aus den frischen Kernen gezogene Cacaobutter eine Portion Eiweiß enthält, so daß sie durch Reiben mit Wasser in eine Emulsion verwandelt werden kann, die in der Wärme coagulirt. Die Elementarbestandtheile der Cacaobutter sind 76,6 Kohlenstoff, 11,9 Wasserst. und 11,5 Sauerstoff.

Oleum Jecoris Aselli (2. B. S. 140). Nach Brandes (Arch. 13. S. 156) kann man mit Bestimmtheit annehmen, daß der Leberthran eine Jodverbindung enthält, jedoch in so geringer Menge, daß sie nur einer Spur gleich zu achten ist. Übrigens fand Marder einen großen Gehalt an Chlorcalcium zugleich mit schwefelsaurem Kali im Leberthran; auch steht darin bei den übrigen Bestandtheilen das Glycerin mit den Fettsäuren in sehr abweichenden Verhältnissen. Den Jodgehalt des Leberthrans verneint jedoch Gmelin (Ann. d. Ph. 29. S. 218) aufs Neue und wirft die Frage auf, ob das von Andern gefundene Jod nicht in dem etwa angewandten Natrum enthalten gewesen sey, oder ob manche Arten von Leberthran wirklich Jod enthalten.

Olea cocta (2. B. S. 149). Musculus (Jahrb. f. prakt. Pharmac. 1838. S. 195) schlägt vor, die gekochten Öle in haltbarerer und wirk-

Digitized by Google

samerer Art dadurch zu gewinnen, daß man die getrocknete und gepulverte Pflanze erst mit Alkohol anfeuchtet, um die ätherischen, wachsartigen und alkaloidischen Theile zur Auflösung zu disponiren, und dann mit kaltem Öl nach der Verdrängungsmethode auszieht. — Zum Ol. Hyoscyam. coct. werden 4 Unzen gröblich gestoßenes Bilsenkraut mit 3 Unzen Alkohol von 33 Cart. angefeuchtet und in einem bedeckten Gefäß einige Stunden stehen gelassen, darauf ohne Druck in einen unten mit etwas Baumwolle verstopften, nicht bauchigen Glastrichter gebracht und nach und nach mit 32 Unzen Olivenöl übergossen. Tropft kein Öl mehr durch, so wird das Erhaltene gewogen und noch so viel Olivenöl, als im Kraut zurückgeblieben ist, aufgegossen. Die erhaltenen 2 Pf. Öl werden aufbewahrt. Nun bedeckt man den Trichterinhalt mit einer ¼" hohen Sandschicht und verdrängt das Öl durch Wasser. Zuletzt geht auch etwas Wasser mit durch, welches sich aber bald zu Boden setzt und durch den Scheidetrichter getrennt wird. Die so erhaltene Ölportion wird für die nächste Operation aufbewahrt. Um die Öle zu jeder Jahreszeit gleich kräftig darstellen zu können, trocknet man die Pflanzen, pulvert sie gröblich und hebt sie im Dunkeln in wohl verschlossenen Flaschen auf. Das auf diese Weise dargestellte Produkt enthält etwas Alkohol, der sich nur durch Erwärmung vollständig entfernen läßt. Dieser Umstand kann indessen dadurch beseitigt werden, daß man den Imprägnationsalkohol vor der Verdrängung mit warmem Öl verdampfen läßt.

Über die Verbindung des Schwefels mit fetten Ölen hat Reimsch (Journ. f. pr. Ch. XIII. S. 136) eine Arbeit geliefert, die im Thatsächlichen mit den Untersuchungen von Radig, Harff und Ulex (s. 2. B. S. 151) zusammenstimmt, doch mehr ins Speciellere eingeht. — Ein Gemeng aus 1 Th. Schwefelblumen und 3 Theilen Leinöl wirkt erst bei 280° C. aufeinander; es entsteht Aufschäumen und Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Kohlenstoff. Die Masse, wohl um das 8fache vermehrt, ist nach dem Erkalten schwarz, zähe und klebrig, und gibt, destillirt, zuerst ein gelbes Öl und wenig Wasser, später bei starker Hitze ein dickes, rothes Öl, aus welchem letztern sich beim Erkalten kleine Krystalle absetzen. Bei nochmaliger Destillation der Flüssigkeit geht zuerst ein dünnes, bei — 10° flüssig bleibendes, fast ungefärbtes Öl, später bei stärkerer Hitze ein dunkleres, bei — 2° erstarrendes Öl über, in der Retorte eine dunkle, theerartige Masse zurücklassend. Beide Öle reagiren sauer; sie scheinen Verbindungen von Schwefelwasserstoff mit Ölsäure und Fettnaphtha zu seyn. — Kocht man 2 Theile Schwefel mit 3 Th. Leinöl, bis die Verbindung geschehen ist, und destillirt, so geht zuerst etwas gelber Dampf über, dann aber ein entzündliches, farbloses, stechend riechendes und mit blauer Farbe brennendes Gas, welches eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Pyrofettnaphtha zu seyn scheint. Die nach der Destillation zurückbleibende Kohle ist leicht, glänzend, verbrennt nur schwierig und scheint ausser Schwefel und Kohlenstoff noch Wasserstoff zu enthalten. Schmilzt man 3 Th. Ätzkalk mit 1 Th. Schwefel, so bildet sich

Digitized by Google

ohne Schäumen eine nach dem Erkalten hellbraune und ſchmierigbleibende Verbindung. Schmilzt man gleiche Theile Rindstalg und Schwefelblumen, ſo ſchäumt die Maſſe wenig, bleibt lange flüſſig und erſcheint nach dem Erkalten kryſtalliniſch. Bei der Deſtillation entwickelt ſie erſt, nachdem ſie im Fluſſe iſt, reines Schwefelwaſſerſtoffgas und daneben ſublimirt ſich Schwefel. Reimſch glaubt, daß ſich auf dieſe Weiſe am leichteſten reines Schwefelwaſſerſtoffgas darſtellen laſſe.

Wallrath (2. B. S. 152). Während bei der Verſeifung der Fette und Öle Glycerin frei wird, ſcheidet ſich aus dem Wallrath unter denſelben Umſtänden (wie ſchon oben 2. B. S. 153 erwähnt wurde) ein anderer neutraler Körper, **Äthal** genannt, ab. Zur Darſtellung deſſelben werden 2 Th. Wallrath und 1 Th. Kalihydrat durch Schmelzen vereinigt; worauf die gebildete Seife zuerſt mit Waſſer und dann mit Salzſäure behandelt wird. Durch Erwärmen bilden das Äthal und die abgeſchiedenen Säuren eine ölige Schicht auf der Flüſſigkeit, die man abnimmt. Hierauf wird die erhaltene Maſſe zum zweitenmale auf die angegebene Weiſe verſeift, um den noch unveränderten Wallrath zu zerſetzen. Die neu erhaltene Seife wird nun abermals durch Salzſäure zerſetzt und das Ausgeſchiedene mit verdünntem Kalkbrei im Überſchuß digerirt. Es bilden ſich Kalkſeifen und Äthal; das letztere löſt man durch Alkohol auf, verdunſtet den Alkohol, löſt den Rückſtand in Äther, aus welcher Auflöſung nach Verdampfung des Äthers reines Äthal gewonnen wird. Das Äthal iſt ein feſtes, durchſcheinendes, glänzendes Fett, welches geruch- und geſchmacklos iſt, bei 48 ſchmilzt und ſich ohne Rückſtand deſtilliren läßt. In Waſſer iſt es unlöslich, dagegen auflöslich in Alkohol, aus welcher Auflöſung es beim Erkalten zum Theile herauskryſtalliſirt. An der Luft brennt es, angezündet, wie Wachs.

Das Äthal wird als Hydrat eines Oxyds, deſſen Radikal für ſich noch nicht dargeſtellt wurde, angeſehen. Dieſes Radikal wird **Cethyl** genannt und als aus 32 At. Kohlenſtoff und 66 At. Waſſerſtoff beſtehend betrachtet. Das Cethyloxyd iſt demnach zuſammengeſetzt aus 32 Kohlenſtoff, 66 Waſſerſtoff und 1 At. Sauerſtoff. Verbindet ſich das Cethyloxyd noch mit 1 At. Waſſer, ſo verwandelt es ſich in Äthal (Cethyloxydhydrat). An der Luft erleidet das Äthal keine Veränderung, auch wird es durch Salpeterſäure in der Kälte nicht zerſetzt. Erhitzt man es aber mit letzterer, ſo entwickelt ſich ſalpetrige Säure, und es bildet ſich eine eigenthümliche, nicht näher unterſuchte Säure, welche auch durch Zerſetzung des Stearins erhalten wird. Durch wiederholte Deſtillation des Äthals mit waſſerfreier Phosphorſäure zerfällt daſſelbe in Waſſer und in eine ölartige Subſtanz, welche den Namen **Ceten** erhalten hat. Daſſelbe iſt farblos, hinterläßt auf Papier einen Fettflecken, iſt unlöslich in Waſſer, aber löslich in Alkohol und Äther. Es beſitzt einen eigenthümlichen Geſchmack, brennt mit einer weißen Flamme. **Dumas** und **Peligot** betrachten das Äthal für eine Verbindung von Ceten mit 2 At. Waſſer, ſo wie man auch die Stearinſäure als eine Verbindung von

Digitized by Google

Stearon und Kohlensäure ansehen kann, weil sie durch Destillation mit Kalkerde in diese Produkte zerfällt. Löwig (Chemie der organischen Verbindungen S. 174) dagegen sieht das Ceten als ein Zersetzungsprodukt des Aethals an und erklärt die Bildung des Cetens aus dem Aethal auf gleiche Weise, wie die des ölbildenden Gases aus dem Alkohol, wenn derselbe mit einer großen Menge Schwefelsäure destillirt wird.

Das Wachs (2. B. S. 155) ist nach den Untersuchungen von Heß (Ann. d. Ph. 27 S. 8) eine einfache Pflanzensubstanz, bestehend aus 20 At. Kohlenstoff, 40 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff. Es enthält nach Heß keine Margarinsäure, auch gibt es weder ein Cerin noch Cerain; es scheint jedoch, daß es sich höher oxydiren könne, und er hält die fette Substanz, welche sich bei Behandlung des Weitzenstärkmehls mit Salpetersäure neben der Zuckersäure bildet, für oxydirtes Wachs, welches er Cerainsäure nennt, und die aus 20 Kohlenst., 40 Wasserst. und 3 Sauerst. zusammengesetzt seyn soll. — Das Japanische Wachs besteht nach Oppermann aus 20 At. Kohlenst., 40 At. Wasserst. und 3½ At. Sauerstoff.

Olea aetherea. Hoffmann (Journ. d. Pharm. XXIII S. 587) hat über den Nutzen, den ein Zusatz von Kochsalz bei der Destillation der ätherischen Öle gewähren soll, Versuche angestellt. Es ergab sich daraus, daß durch Destillation des Zimmts mit bloßem Wasser aus 2500 Grammen chinesischen Zimmts 10,3 Grammen, mit kochsalzhaltigem Wasser 11,3 Gramm. Öl erhalten wurden. In diesem Fall ist es vortheilhaft, des Kochsalzes sich zu bedienen; aber dieser Vortheil ist gering und wird nicht compensirt durch die Kosten des Salzes selbst; ja er verschwindet ganz, wenn man, statt das Wasser mit Kochsalz zu sättigen, nur den 10. Theil seines Gewichts Salz zusetzte, wie die Vorschriften angeben. Dagegen fand Hoffmann, daß bei der Destillation der Cubeben der Zusatz von Kochsalz der Extraction des Öls positiv schadet.

Zu Oleum Amygdal. aeth. Im 2. B. S. 181 ist des in den bittern Mandeln vorhandenen Amygdalins gedacht worden, so wie auch S. 871 der Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin, wobei sich Bittermandelöl und Blausäure erzeugt, erwähnt wurde. Folgende Methode liefert die größte Ausbeute an Amygdalin: Das vom fetten Öl durch starkes Pressen befreite Bittermandelpulver wird 2mal mit Alkohol von 94 PC. kochend behandelt, die Flüssigkeit abgeseiht und der Rückstand ausgepreßt. Aus der trüben Flüssigkeit lagert sich noch etwas fettes Öl ab, was man absondert, dann die Flüssigkeit erhitzt, sie aufs neue filtrirt und das Filtrat mehrere Tage ruhig stehen läßt. Während dieser Zeit sondert sich ein Theil des Amygdalins in Krystallen ab, von denen man die Mutterlauge, welche noch den größten Theil des Amygdalins aufgelöst enthält, abgießt, sie bis etwa auf ⅛ ihres ursprünglichen Volumens abdampft, und das erkaltete Evaporat mit seinem halben Volum Äther vermischt, wodurch alles Amygda-

Digitized by Google

lin niedergeschlagen wird. Den erhaltenen Brei von feinen Krystallen sammelt man auf einem Filter, preßt ihn zwischen Fließpapier, was man zuweilen erneuert, so stark als möglich aus, wodurch das den Krystallen anhängende fette Öl von dem Papier größtentheils eingesaugt wird, und entfernt den Rest des Öls durch Schütteln des Amygdalins mit Äther, bis ein Tropfen desselben, auf einer Wasserfläche verdampft, keine Ölhaut mehr hinterläßt. Um das Amygdalin rein von Papierfasern zu erhalten, muß es noch einmal in kochendem Alkohol gelöst und umkrystallisirt werden. Es ist nothwendig, zur Darstellung des Amygdalins sich des Alkohols von angegebener Stärke zu bedienen, denn ein schwächerer Alkohol löst neben dem Amygdalin eine Menge nicht krystallisirenden Zucker auf, welcher durch Äther mitgefällt wird. Eben so ist die Anwendung des Äthers zur Ausfällung des Amygdalins nothwendig, denn läßt man aus der Mutterlauge das Amygdalin von selbst herauskrystallisiren, so bleibt in der rückständigen schleimigen Lauge ¼ desselben zurück, was sich nicht trennen läßt. Die Ausbeute von Amygdalin soll jedoch größer seyn, wenn der in den Mandeln vorkommende Zucker durch Gährung erst zerstört wird. 1 Pfund Mandeln liefern 12—16 Grammen Amygdalin, welches ungefähr auf 2½ PC. herauskommt.

Auch Trommsdorff (Ann. 28 S. 224) gibt dem so eben beschriebenen Verfahren zur Darstellung des Amygdalins unbedingt den Vorzug. Das Wichtigste bleibt immer die Anwendung eines sehr starken Alkohols, wo möglich von nicht unter 94° R. Den Äther kann man nicht gut ohne Umwege entbehren, und bei der Wohlfeilheit desselben und der geringen Menge, die bei der Amygdalin-Bereitung verloren geht, wird das Präparat nicht durch seine Anwendung vertheuert.

Dagegen bemerkt aber Winkler (Repert. 15 S. 1), daß man sich bei Arbeiten im Großen, wie schon Widmann und Denk beobachteten, eines wasserhaltigen Alkohols bedienen und die Anwendung des Äthers gänzlich umgehen könne. Daß das so bereitete Amygdalin 4 At. Wasser enthält, hat auf sein Verhalten zum Emulsin keinen Einfluß. Winkler stellt das Amygdalin folgendermassen dar: Die bittern Mandeln werden gröblich zerstoßen, in einem flachen Gefäße im Wasserbade vorsichtig auf 60° erwärmt, so daß die Dämpfe die Masse nicht berühren, und dann das fette Öl möglichst abgepreßt. Die Kleie wird hierauf möglichst fein zerstoßen, gesiebt, mit dem 5—6fachen Gewicht 80 PC. Alkohol ausgekocht, noch heiß colirt, der Rückstand ausgepreßt, zerstoßen, nochmals mit Alkohol angefeuchtet und wieder gepreßt, worauf man sämmtliche Auszüge nach dem Erkalten filtrirt und so viel Alkohol abdestillirt, daß der Rückstand halb so viel wiegt, als die angewendeten Mandeln. Durch ein Filter von grobem Fließpapier wird das obenaufschwimmende Öl getrennt, das Filter mit dest. W. ausgewaschen, alle Flüssigkeit im Wasserbade zur Syrupdicke eingedampft und an einen kühlen Ort hingestellt. Nach 2 bis 3 Tagen hat sich alles in eine scheinbar trockne krystallinische Masse verwandelt, aus welcher man dann durch Übergießen mit 80 PC. Alkohol und Umrühren mittelst eines Holz-

Digitized by Google

stabes die zuckrige Substanz auszieht, das Amygdalin durch Filtration absondert, kalt mit 80 PC. Alkohol auswäscht und durch mehrmaliges Wiederauflösen in kochendem Alkohol und Krystallisiren reinigt. Auf diese Weise wurden aus 80 Unzen bitteren Mandeln 11 Drachmen Amygdalin gewonnen.

Zu den bereits oben S. 181 erwähnten Eigenschaften des Amygdalins kommen noch folgende hinzu: In kochendem Alkohol ist es leicht auflöslich; kalter Alkohol von 95 PC. löst aber nur $\frac{1}{10}$ auf. Aus Alkohol krystallisirt, wo es blendendweiße, perlmutterglänzende Schuppen bildet, enthält es kein Krystallwasser, sondern nur etwas Alkohol chemisch verbunden zurück, welcher aber leicht durch Erwärmen entfernt werden kann; dagegen gibt eine bei 40° gesättigte wässerige Lösung des Amygdalins beim Erkalten eine Menge durchsichtiger prismatischer Krystalle, welche weniger hart als Zucker sind und 6 At. Wasser enthalten. Werden diese Krystalle 18 Stunden über Vitriolöl stehen gelassen, so verlieren sie, unter Verlust von 2 At. Wasser, ihre Durchsichtigkeit. Wenn man nach Winkler (am angef. Ort) das mit 6 At. Wasser verbundene Amygdalin in Alkohol, selbst absolutem, auflöst, kann man es doch nicht wieder als wasserfreies oder als 4 At. Wasser haltendes Amygdalin erhalten; die alkoholische Lösung krystallisirt beim Abdampfen durchaus nicht; erst durch längere Ruhe geht die syrupsdicke Flüssigkeit in eine warzig-krystallinische, der Apfelsäure ähnliche, vollkommen austrocknende und dann zerreibliche Masse über, welche sich ganz wie Amygdalin verhält, aber in jeder Menge Alkohol löslich ist. Winkler nennt diese Modifikation amorphes Amygdalin. Das Amygdalin ist indifferent gegen Auflösungen von Metallsalzen. Destillirt man es mit Salpetersäure, so geht, unter Zersetzung derselben, Blausäure, Bittermandelöl und Ameisensäure über; auch erzeugt sich etwas Benzoesäure. Dieselben Produkte erhält man, wenn man es mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein der Destillation unterwirft. Durch Alkalien wird es zerlegt, es entwickelt sich aller Stickstoff als Ammoniak, und es bleibt mit dem Alkali eine eigenthümliche Säure, die Amygdalinsäure (s. unten), verbunden. Da die von dem Amygdalin befreiten bittern Mandeln bei der Destillation mit Wasser (s. S. 181) keine Spur von flüchtigem Öl und Blausäure mehr geben, so geht daraus hervor, daß beide Produkte sind von der Zersezung des Amygdalins. Neuere Erfahrungen haben nun gezeigt (wie schon oben erwähnt wurde), daß Amygdalin in Berührung mit Wasser und Emulsin, dem sogenannten vegetabilischen Eiweiß sowohl der süßen als bittern Mandeln, augenblicklich zerfällt in Blausäure und in Bittermandelöl. Eine gewöhnliche Emulsion von süßen Mandeln, eine Zeitlang in Berührung gelassen mit einer Lösung von Amygdalin und nachher destillirt, liefert die Produkte in reichlicher Menge. Das Emulsin in den bittern Mandeln bewirkt diese Verwandlung nicht bei Gegenwart von Äther und Alkohol, sondern sie ist nur bemerklich bei Gegenwart von Wasser. Sowohl dieses als auch ein besonderer Zustand des Emulsins ist zu dieser Zersetzung erforderlich. Wird eine Auflösung von Emulsin bis zum Kochen erhitzt, so geht es in den geronnenen Zustand über, in welchem es das Amygdalin

Digitized by Google

nicht mehr zersetzen kann. Fällt man aber das Emulsin aus seiner wässerigen kalten Lösung durch Alkohol, so behält es seine Eigenschaften, sich in Wasser zu lösen und das Amygdalin zu zersetzen, bei. Kochender Alkohol zerstört diese Eigenschaft. Eine bestimmte Menge von Amygdalin bedarf zu dieser Zersetzung nicht nur eine bestimmte Menge Emulsin, sondern auch eine bestimmte Menge Wasser, damit sich das dem angewandten Amygdalin entsprechende Bittermandelöl darin auflösen kann (s. S. 871). Werden die entstandenen Produkte durch mäßige Erwärmung entfernt, so behält das rückständige Emulsin seine zersetzende Eigenschaft bei. Soll das Amygdalin vollständig in Bittermandelöl und Blausäure zerfallen, so darf eine Mischung von Amygdalin mit Emulsinlösung nicht sogleich destillirt werden, weil durch die Gerinnung des Emulsins bei der höhern Temperatur das Vermögen, das Amygdalin zu zersetzen, verloren geht, noch ehe eine vollständige Zersetzung von statten gegangen ist. — Alle bis jetzt untersuchten Pflanzensäfte, welche reichliche Quantitäten von andern Arten des Pflanzeneiweißes enthalten, sind auf das Amygdalin ohne Wirkung.

Die Wirkung des Emulsins auf das Amygdalin ist ähnlich der Wirkung des Ferments auf den Zucker, allein die Zersetzung des Amygdalins scheint nicht so einfach zu seyn. Zucker zerfällt durch die Gährung nur in Kohlensäure und Alkohol, während aus dem Amygdalin noch ein dritter Körper gebildet wird. Als reines Amygdalin mit reinem Emulsin so lange bei einer Temperatur von 35° in Berührung gelassen wurde, bis aller Geruch nach Blausäure und Bittermandelöl verschwunden war, schmeckte die rückständige Flüssigkeit sehr süß und gerieth durch Zusatz von Hefe in lebhafte Gährung. Die gegohrne Flüssigkeit zeigte eine stark saure Reaktion. 1 At. Amygdalin (bestehend aus 2 At. Stickstoff, 40 At. Kohlenst., 54 At. Wasserstoff und 22 At. Sauerstoff) können zerfallen in: 2 At. Blausäure (2 Stickst., 2 Kohlenst., 2 Wasserst.), 2 At. Bittermandelöl (28 Kohlenst., 24 Wasserst., 4 Sauerst.,), 1 At. Traubenzucker (6 At. Kohlenst., 14 Wasserst., 7 Sauerst.,), 2 At. Ameisensäure (4 Kohlenst., 4 Wasserst., 6 Sauerst.) und 5 At. Wasser (10 Wasserst., 5 Sauerst.). Die Säure, welche nach der Zerlegung des Amygdalins und nach der Zerstörung des Zuckers zurückbleibt, scheint eine Doppelverbindung von Ameisensäure mit verändertem Emulsin zu seyn; übrigens ergibt sich aus dem ganzen Verhalten des Amygdalins, daß es fertig gebildetes Bittermandelöl enthält, in einem eigenthümlichen Zustande der Verbindung mit anderen Materien, von denen es sich trennt durch Oxydation der letztern oder durch Berührung mit Emulsin.

Aus einer Emulsion ganz frischer bitterer Mandeln läßt sich durch Alkohol kein Amygdalin ausscheiden, wie aus der Emulsion der zuvor getrockneten bittern Mandeln. Es scheint also, als ob ursprünglich in den Mandeln vorhandener blausaurer Benzoylwasserstoff (Mandelöl) sich erst beim Trocknen mit einer andern Substanz (Traubenzucker?) zu Amygdalin vereinige und bei der Emulsionsbildung sich wieder ausscheide. Alkohol verhindert die Bildung einer Emulsion, zieht also Amygdalin aus.

Digitized by Google

Die Amygdalinsäure, welche sich bei Zersetzung des Amygdalins durch Alkalien erzeugt, ist aus 40 At. Kohlenstoff, 52 At. Wasserstoff und 24 At. Sauerstoff zusammengesetzt. Sie wird am besten aus dem Barytsalz durch vorsichtige Ausfällung des Baryts mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Wird die über dem schwefelsauren Baryt stehende Flüssigkeit, welche die Säure aufgelöst enthält, bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, so gesteht sie zu einer weichen, undeutlich krystallinischen Masse. In gelinder Wärme eingetrocknet, erscheint sie gummiartig, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, ist in Wasser und kaltem Alkohol leicht, in kochendem aber schwer löslich. Die Auflösung im Wasser besitzt einen schwach sauren Geschmack. Erwärmt man die Säure oder eins ihrer Salze, so zerlegt sie sich in Kohlensäure, Ameisensäure und Bittermandelöl. Diese Säure entsteht aus Amygdalin, indem zu den Bestandtheilen dieses Körpers 2 At. Wasser hinzutreten, während 2 At. Ammoniak daraus entwickelt werden. Sie läßt sich ansehen als eine Doppelverbindung von Bittermandelöl, wasserfreier Ameisensäure und Zucker. Sie weicht von dem Amygdalin nur darin ab, daß die bei der Zerlegung des Amygdalins erscheinende Blausäure in Ammoniak und Ameisensäure zerfallen ist.

Der amygdalinsaure Baryt wird erhalten, wenn man Amygdalin in reinem Barytwasser auflöst, die Auflösung so lange kocht, als sich noch die mindeste Spur von entweichendem Ammoniak zeigt, den überschüssig zugesetzten Baryt durch hineingeleitete gasförmige Kohlensäure niederschlägt, so wie den aufgelösten kohlensauren Baryt durch Kochen, filtrirt und die klare Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz abdampft. In einem auf 140 C. erhitzten Raum trocknet die Flüssigkeit zu einer durchsichtigen, gummiartigen, rissigen Masse aus, welche bei 160—170° Wasser verliert, weiß und porcellanartig wird. — Die andern amygdalinsauren Salze werden am leichtesten durch Wechselzersetzung des Barytsalzes mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen dargestellt; sie sind nicht krystallisirbar, alle neutralen sehr leicht löslich; ein einziges basisches Bleisalz ist unlöslich.

Wird aber Amygdalin mit wasserfreiem Baryt zusammengerieben und einer schwachen Erhitzung ausgesetzt, so erfolgt sogleich eine heftige Zersetzung, die sich auch nach Entfernung des Feuers durch die ganze Masse fortsetzt; es entwickelt sich ein dicker weißer Dampf, der sich zu einem farblosen Öl verdichtet, welches aber einen von Bittermandelöl verschiedenen Geruch besitzt. Zugleich entwickelt sich Ammoniak, der Rückstand ist braun und enthält kohlensauren Baryt.

Das Benzoyl (s. 1. B. S. 44 und 2. B. S. 178), das Radikal der Benzoesäure und des Bittermandelöls, wird nach Laurent isolirt erhalten, wenn man über geschmolzenes Benzoin (2. B. S. 178) Chlorgas leitet. Es entwickelt sich Salzsäure, während das Benzoin zurückbleibt, und aus der alkoholischen Lösung in Krystallen anschießt. Das Benzoyl ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Äther, schmelzbar, brennbar und unverändert sublimirbar.

Digitized by Google

Das Benzoyl wird von einer Auflösung des Kali in Alkohol mit blauer Farbe aufgelöst; die blaue Farbe verschwindet durch längeres Kochen. Wird die Auflösung zur Trockne verdunstet, und der trockne Rückstand mit Vitriolöl übergossen, so wird er mit carminrother Farbe gelöst. Beim Verdünnen der Auflösung mit Wasser verschwindet die Farbe wieder und auf der Oberfläche scheidet sich ein farbloser ölartiger Körper, ab, welcher bald krystallisirt. Dieser Körper ertheilt der Schwefelsäure die rothe Farbe. — Übrigens ergibt sich bei Vergleichung der Eigenschaften des Benzoyls mit denen des Benzoins die größte Ähnlichkeit beider Körper.

Oleum Armoraciae (2. B. S. 184). Die Schärfe des Meerrettigs liegt sicher nicht in der geringen Menge ätherischem Öl desselben; die zerriebene Wurzel verliert an der Luft den größten Theil der Schärfe. Das Beschlagen der blanken Destillationsgefäße, worin man Meerrettig destillirt, vielleicht auch der übelriechende Athem nach Meerrettiggenuß, sprechen für Schwefelgehalt. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Schärfe des Meerrettigs von einer Schwefelverbindung herrühre, welches auch mit der Schärfe der Zwiebeln der Fall seyn wird.

Oleum Caryophyllorum (2. B. S. 192). Alles künstliche Nelkenöl, so wie das, was man durch Destillation der Gewürznelken mit Wasser darstellen kann, besteht nach Ettling (wie auch schon am angeführten Ort erwähnt wurde) aus 2 Ölen, wovon das eine saure Eigenschaften besitzt (Nelkensäure), das andere indifferent ist. Behandelt man aber nach Bonastre und Dumas die Nelken zuerst mit Alkohol, um das Caryophyllin daraus zu gewinnen, und destillirt dann das ätherische Öl daraus ab, so findet sich, daß dieses gänzlich aus dem sauren Öle besteht und keinen Kohlenwasserstoff enthält.

Oleum Laurocerasi (2. B. S. 206). Untersuchungen von Liebig und Wöhler scheinen dafür zu sprechen, daß in den Kirschlorbeerblättern gleichfalls Amygdalin enthalten sey. Wenigstens erhielten sie Blausäure und Bittermandelöl, als sie die Blätter mit Alkohol auskochten, das erhaltene Decoct so lange erwärmten, bis aller Alkohol verflüchtigt war, und den Rückstand mit Emulsinlösung in Berührung brachten. Reines Amygdalin konnte aber nicht dargestellt werden. Winkler stellte in dieser Beziehung ebenfalls Versuche mit den Kirschlorbeerblättern an. Er extrahirte 8 Unzen ausgewachsene frische Kirschlorbeerblätter mit 4 Pfund kochendem 80 PC. Alkohol, filtrirte nach dem Erkalten, preßte den Rückstand aus, und destillirte von dem grünen, stark bittern und nach bittern Mandeln schmeckenden Filtrat den Alkohol ab. Das Destillat schmeckte und roch dem Kirschlorbeerwasser ähnlich und salpetersaures Silberoxydammoniak wies viel Blausäure nach. Die rückständige klare dunkelgelbbraune, durch Äther vom Chlorophyll befreite Flüssigkeit wurde in Wasser aufgenommen, durch Bleisalpeterlösung vollständig gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, aus dem Filtrat der Bleiüberschuß durch Glaubersalzlösung entfernt, wieder filtrirt und zur Trockne verdunstet. Aus dem Rückstand löste Alkohol einen Bitterstoff auf, der durch Wiederauflösung in kal-

Digitized by Google

tem Alkohol und Behandlung mit Thierkohle von dunkelweingelber Farbe erschien, fast durchsichtig und schwer auszutrocknen war, sich nicht in Äther, aber ausserordentlich leicht in Alkohol und Wasser auflöste, im Geschmack dem Salicin ähnelte, sich aber in Schwefelsäure mit brauner Farbe auflöste. Als dieser Stoff mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein digerirt wurde, erhielt man ein angenehm nach Blumen riechendes, aber keine Spur Blausäure enthaltendes Destillat. Als man aber in einer Unze einer aus süßen Mandeln bereiteten Emulsion 30 Gran des Bitterstoffs löste und das Gemisch bei abgeschlossener Luft und einer Temperatur von 14 R. 24 Stunden ruhig stehen ließ, erhielt man eine Lösung, welche zwar anfangs viel bitterer schmeckte, als Amygdalinlösung, aber allmählich einen unverkennbaren Bittermandelgeruch entwickelte und nach 48 Stunden ein von Bittermandelwasser gar nicht zu unterscheidendes Destillat gab. Der durch Alkohol erhaltene Bitterstoff der frischen Kirschlorbeerblätter enthält also die Elemente des blausäurehaltigen Bittermandelöls auf eine noch nicht bekannte Weise (ob als amorphes Amygdalin?) gebunden. — Kocht man die Kirschlorbeerblätter mit Wasser und behandelt dieses Extract wie oben das geistige, so erhält man einen ganz gleichen Bitterstoff, der aber mit Mandelemulsion keine Spur von Bittermandelöl gibt. — Durch unmittelbare Destillation fein zerschnittener Kirschlorbeerblätter ohne Wasserzusatz erhält man ein an Blausäure und Benzoylwasserstoff reiches Destillat. 21 Gran lufttrockner Samenkerne aus ganz reifen Kirschlorbeerfrüchten, geben, vorher zerrieben und durch Äther von fettem Öl befreit, mit kochendem absolutem Alkohol ausgezogen, eine Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten 0,75 wasserfreies Amygdalin in Krystallen ausschied.

Oleum sinapis (2. B. S. 217). Über die chemische Constitution des Senfs haben sich manche Widersprüche ergeben, die ihren Grund in der Verwechslung oder fälschlichen Gleichachtung von Sinap. nigra und alba haben mögen. Letzterer gibt bei Destillation mit Wasser gar kein ätherisches Öl. Beiden entzieht jedoch Alkohol von 94 PC. die Schärfe und der schwarze Senf gibt dann bei der Destillation kein Öl mehr.

Aus dem schwarzen Senf erhält man, wie Simon (Pogg. Ann. 43 S. 651) gezeigt hat, durch Behandlung mit Alkohol nicht so leicht Abscheidung von Krystallen, wie aus dem weißen Senf bei gleicher Behandlung. Man muß das alkoholische Extract wenigstens 5mal mit der 4—5fachen Menge Äther schütteln, von der ätherischen Lösung den Äther ganz abdestilliren, das Extract durch Behandlung mit kleinen Mengen Äther von Zucker, fettem Öl und Weichharz befreien und dieses Auflösen in Äther so oft wiederholen, bis sich das Präparat in großen und kleinen Mengen Äther ohne Rückstand löst. Nun löst man in kaltem Alkohol von 90 PC. auf, wobei sich noch Farbstoff und fettes Öl abscheiden, entfärbt mit Knochenkohle und läßt an der Luft stehen. Ein Theil des Stoffs krystallisirt in Schuppen auf der Oberfläche, den Rest der Flüssigkeit läßt man verdampfen, löst den Rückstand

Digitized by Google

abermals in Alkohol, scheidet das ausgeschiedene Öl ab, läßt verdunsten u. s. f., bis das ganze Extract erschöpft ist. Sämmtliche Krystalle werden dann in Äther gelöst, die Lösung filtrirt, verdampft und die Substanz schließlich aus Alkohol krystallisirt. 55 Pfund schwarzen Senfs geben nur 80 Gran blendweiße Krystalle, die sich in Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen lösen, aus Äther und Terpentinöl leicht herauskrystallisiren, in Säuren und Alkalien aber unlöslich sind, letztere nicht gelb färben, sich sublimiren lassen und keinen Schwefel enthalten. Simon nennt diesen Stoff Sinapisin; er ist wesentlich von dem S. 219 beschriebenen Sulfosinapisin (Sinapin) verschieden. Mischt man 1 Th. Sinapisin mit 6 Theilen Emulsin, so bildet sich ätherisches Senföl, welches beim Erwärmen durch den Geruch deutlich erkennbar ist.

Über die Schärfe des weißen Senfs hat Simon ebenfalls Beobachtungen mitgetheilt (Pogg. Ann. XLIV. S. 593). Es geht aus denselben hervor, daß auch der weiße Senf erst bei gemeinschaftlicher Einwirkung von Sulfosinapisin und Wasser scharf und sauer wird, aber keineswegs durch Concurrenz des Emulsins. Vielmehr scheint ein neuer, im weißen Senf anwesender Körper, das Erucin, bei Bildung des scharfen Stoffs, welcher eine Schwefelverbindung ist, betheiligt zu seyn.

Bei der Destillation des weißen Senfs erhält man ein fades Destillat, auch ist der Rückstand nicht scharf, also der scharfe Stoff zersetzt. Eine wässerige Emulsion des weißen Senfs ist scharf, die Schärfe geht aber durch anhaltendes Erwärmen verloren, so wie durch Zusatz von Alkohol und einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali. Zieht man den vorher durch mehrmaliges Abpressen vom größten Theil des Öls befreiten weißen Senf mit Äther aus, so ist der Auszug außerordentlich scharf und hinterläßt jetzt beim Destilliren einen Rückstand von großer Schärfe. Dem durch Alkohol von der Schärfe befreiten Senf entzieht Alkohol von 90 pC. noch Sulfosinapisin, zugleich mit viel Zucker vermischt, der die Krystallisation desselben sehr erschwert. Der trockne, von Öl befreite, weiße Senf erhält durch Wasser augenblickliche Schärfe und Säure; auf den von Sulfosinapisin durch Alkohol befreiten Senf wirkt aber das Wasser nicht mehr ein. Das durch Äther erhaltene scharfe Extract ist sehr sauer; löst man es gleich in Alkohol, so stößt es bald den Geruch nach Schwefelwasserstoff aus. An der Luft scheidet sich diese alkoholische Lösung bald in eine oben wässerige, sehr saure Schicht und in eine den Boden bedeckende braune, weichharzige, scharfe Masse. Trennt man sie, so läßt sich der letztern durch kaltes Wasser noch ein großer Theil der Säure nehmen, durch heißes Wasser aber oder durch verdünnte Alkalien entfernt man die Säure vollkommen; mit dieser Entfernung ist aber auch alle Schärfe verloren gegangen. So lange das Extract noch sauer und scharf ist, läßt sich durch Behandlung mit Königswasser u. s. w. viel Schwefel darin nachweisen, nach der Entsäuerung keine Spur mehr. — Läßt man das scharfe Extract in einer offenen Schale stehen, so bilden sich darin kleine harte Pünktchen, welche sich vom Sulfosinapisin dadurch unterscheiden, daß

Digitized by Google

sie in Wasser und Ammoniak gar nicht, in Alkohol nur bei starkem Kochen, in Äther, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl aber leicht löslich sind, von Alkalien weder gelb gefärbt, noch aufgelöst werden, Eisenauflösungen nicht röthen und keinen Schwefel enthalten. Dieser neue Körper, von Simon Erucin genannt, wird durch Bespritzen mit Alkalien von Weichharz gereinigt, dann in alkoholhaltigem Äther aufgelöst, letzterer an der Luft verdampft, die Mutterlauge abgegossen und der Rückstand auf dem Filter mit Ammoniak bespritzt. Er fällt aus seiner ätherischen Lösung als feines, gelbweißes, nicht krystallinisches Pulver nieder. Durch Behandlung des scharfen Extracts mit Wasser wird die Säure des Senfs, sogenannte Schwefelsenfsäure, erhalten. Dieselbe reagirt auf Eisensalze wie die Schwefelblausäure, ist aber nicht destillirbar. Dampft man die wässerige Lösung sehr vorsichtig ab (bei zu hoher Temperatur entwickelt sich gleich schweflige Säure), befreit den trocknen röthlichen Rückstand durch Äther von Weichharz und löst dann die Säure in Alkohol, so kann man sie aus diesem krystallisirt erhalten. Sie wirkt auf Eisen wie Sulfosinapisin, wird aber von Alkalien nicht gelb gefärbt. Aus dem Sulfosinapisin entsteht jedoch durch Befeuchten mit Wasser diese Säure nicht; Säuren verändern Sulfosinapisin entweder gar nicht oder zersetzen es ganz; ebenso Alkalien. — Destillirt man das scharfe Senfextract aus einer Retorte, so geht eine Säure über, welche auf Eisen wie Schwefelsenfsäure wirkt, aber offenbar Zersetzungsprodukt ist, denn es erscheinen zugleich Schwefelwasserstoffgas, später schweflige Säure und sehr viel Ammoniak. — Das ätherische Öl des schwarzen Senfs verliert durch Erhitzen mit fixen Alkalien alle Schärfe und die übrigbleibende krystallinische Substanz ist entschwefeltes und zugleich entschärftes Senföl. Nur mit dem schwefelhaltigen Senfsamenemulsin gibt das Sinapisin ätherisches Öl, nicht mit dem schwefelfreien Mandel- und Mohn-Emulsin. Es ist daher anzunehmen, daß die Senfschärfe durch eine Schwefelverbindung bedingt sey.

Oleum spiraeae ulmar. (2. B. S. 221). Nach einer neuern Untersuchung, welche Löwig in Verbindung mit Weidmann vorgenommen hat, finden sich in dem destillirten Wasser der Blüthen von Spiraea ulmaria 2 Säuren und ein indifferentes Öl vor, welches letztere besonders den Geruch der Blumen der Spiraea bedingt. Die eine Säure ist fest, sublimirt in schönen Nadeln, ist aber nur in äußerst geringer Menge vorhanden. Die andere ist das S. 221 beschriebene saure Öl.

Oleum terebinthinae (2. B. S. 223). Landerer erhielt Terpentinölhydrat (S. 225) als glasglänzende schöne Krystalle in 8seitigen Prismen in dem rasch überdestillirten wasserhaltigen Öl, als es über Nacht gestanden hatte. Er fand bei öfterer Wiederholung dieser Arbeit, daß die Bildung dieses Körpers nur bei vermehrter Hitze und starkem Kochen des zu Destillirenden vor sich geht.

Camphora (2. B. S. 228). Zur Geschichte des Camphers geben die von Martius (s. Ann. d. Ph. 25 S. 305 und 26 S. 44) gesam-

Digitized by Google

melten Nachrichten über den Campherbaum aus Sumatra, so wie über den Campher und das natürliche Campheröl, welches er liefert, sehr lehrreiche Beiträge. Es geht aus denselben hervor, daß sich 1.) der Baroscampher als eine natürliche Ausscheidung in dem Innern des Dryobalanops Camphora findet, 2.) daß man in dem Mutterlande verschiedene Arten des rohen Baroscamphers kennt, daß übrigens dieselben 3.) in bestimmten Verhältnissen mit einander gemischt, den Tuppencampher des Handels darstellen. 4.) Daß sich neben dem festen Campher auch das natürliche Campheröl findet. Was nun die Eigenthümlichkeiten der beiden rohen Camphersorten anbelangt, so war es Martius nicht möglich, einen Unterschied zu finden, und eben so wenig konnte er bei Vergleichung der beiden Campherarten im raffinirten Zustande eine Abweichung beobachten.

Das natürliche Campheröl ist nach Macdonald wirklich Campher, bevor die Operationen der Natur ihn zu der concentrirten Form bringen, in welcher er in dem Baum gefunden wird. Martius, der dieses Öl in Hamburg sah, fand es von gelblich schmutzig trüblicher Farbe, das aber durchs Filtriren sich vollkommen klärte und nun dunkelweingelb erschien. Es besaß einen starken Geruch, starken campher- und cardamomenartigen, an Cajeputöl erinnernden bitterlichen Geschmack, im Schlunde ein Gefühl von Wärme verbreitend, wenn der Mund geschmolzen ist; kühlend beim Lufteinziehen. Auf Papier getropft, bringt es einen durchscheinenden Flecken hervor, welcher aber wieder verschwindet, blos einen ganz blassen Schmutzfleck hinterlassend. An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur der freiwilligen Verdunstung überlassen, bleiben spießige Campherkrystalle zurück. Erkältet man das Öl bis zu — 8 — 10°, so scheidet sich viel krystallinischer Campher ab. Mit wenig Wasser geschüttelt, wird eine linimentartige, trübe Flüssigkeit erhalten, welche, mit mehr Wasser verdünnt, nach einiger Zeit das Öl auf der Oberfläche abscheidet. Alkohol von 80° und Äther mischen sich in allen Verhältnissen mit dem Öl. Beide Lösungen, der freiwilligen Verdunstung an der Luft überlassen, setzen schöne Campherkrystalle ab.

Um den im Campheröl aufgelösten Campher zu trennen, wurde es für sich der Destillation unterworfen und dieselbe beendigt, als etwa ein Drittheil übergegangen war. Nach dem Erkalten fand sich der dunkelbraune Rückstand zu einem dünnen Brei erstarrt, welcher größtentheils aus kleinen Campherkrystallen bestand. Von dem farblosen Destillat wurde durch Rectifikation etwa ein Zehntel abgezogen, und dadurch ein vom beigemischten Campher ganz freies rectifizirtes Campheröl erhalten, welches wasserklar und weit dünnflüssiger als das rohe erschien. Es besitzt eine ziemlich stark lichtbrechende Kraft und sein Geruch steht zwischen Campher und Cajeputöl innen. Sein spez. Gew. ist beträchtlich geringer, als das des rohen Campheröls, ungefähr 0,910. Beim Verdunsten an freier Luft bildeten sich keine Campherkrystalle; aber der Boden des Uhrgläschens, worin es verdunstet war, fühlte sich klebrig an, es verharzt sich mithin wie andere ätherische Öle. Es ist zusammengesetzt aus 20 At. Kohlenst., 32 At. Wasserst. und 1 At. Sauerstoff.

Digitized by Google

Man kann den Campher, da er ein halbes Atom Sauerstoff mehr enthält als das Campheröl, als das Oxyd desselben ansehen.

Oleum petrae (2. B. S. 235). Das käufliche Steinöl läßt sich ohne Destillation vollkommen wasserhell machen, mit Hülfe der Schwefelsäure. Man setzt zu 2 Pfd. Öl ungefähr 8—12 Loth rauchendes Vitriolöl und schüttelt das Gemenge in einer verschlossenen Flasche öfters mehrere Tage lang. Das Öl wird jetzt eine wasserhelle Farbe angenommen haben und alle demselben beigemengten organischen Stoffe von der Säure verkohlt seyn. Man zieht hierauf das Öl mittelst eines Saughebers auf eine andere Flasche, dabei das Einathmen des in großer Menge aus der Flasche hervordringenden schwefligsauren Gases vermeidend, schüttelt es zu wiederholtenmalen mit oft erneuertem Wasser und gießt es nach einiger Zeit ruhigen Stehens auf eine dritte Flasche über, in welcher sich 6 Loth erbsengroße Stücke Ätzkalk befinden. Hat man es auch hier einigemal tüchtig durchgeschüttelt und es hierauf der Ruhe überlassen, so erscheint das Öl nun vollkommen wasserhell, so daß sich Kalium und Natrium unter demselben unverändert aufbewahren lassen.

Oleum resinae elastic. (2. B. S. 242). Bouchardot destillirte Kautschuck aus einem kupfernen Kessel, der mit einem genau schließenden Helm bedeckt war; der Hals des Helms endete in eine mit zerstoßenem Eis umgebene Kühlröhre von Zinn, an die eine in Schnee stehende Flasche angebracht war. Diese erste Flasche communicirte mit einer zweiten, die mit einer Kältemischung aus 3 Th. Chlorcalcium und 2 Th. Schnee umgeben war; diese stand mit einer dritten in Verbindung, die ebenfalls durch eine Mischung von 2 Th. Schnee und 1 Th. verdünnter Vitriolsäure erkältet war. Aus 1 Pfund Kautschuck wurden ohngefähr 14 Unzen Flüssigkeit in der ersten Flasche und 1 Unze in den beiden andern erhalten.

Letztere ist sehr leichtflüssig, durchsichtig, schwach gelb gefärbt; öffnet man die sie enthaltende Flasche bei einigen Graden über Null, so verdampft sie rasch; bei — 20° krystallisirt sie theilweise, es bleibt aber immer ein ziemlich beträchtlicher Antheil der Flüssigkeit obenaufschwimmend, der selbst einer Temperatur, wobei Quecksilber gefriert, widersteht. Wird diese Flüssigkeit mit Vitriolöl versetzt, so scheidet sich nach einigen Tagen eine helle, obenaufschwimmende Substanz ab, die, mit Ätzlauge geschüttelt und bei 36° über Chlorcalcium destillirt, sich wie Eupion verhält.

Durch vorsichtiges Erwärmen der ursprünglichen Flüssigkeit nicht über 10° und Erkältung des Dampfs durch Schnee und Chlorcalcium erhält man durch Fractioniren der Produkte eine Flüssigkeit, die nicht mehr fest wird, schon vor 0° ins Kochen geräth und leichter als reines Eupion ist. Sie ist identisch mit dem Doppelt-Kohlenwasserstoff, den Faraday aus den Produkten der trocknen Destillation der Öle erhielt. — Das bei 10—18 folgende Destillat krystallisirt in der Kältemischung in Gestalt feiner weißer Nadeln, die man noch leichter durch rasche Verdampfung der ursprünglichen Flüssigkeit gewinnen kann; der Doppelt-Kohlenwasserstoff verflüchtigt sich und durch die bei seiner Verdampfung erzeugte Kälte erstarrt das neue Produkt,

Digitized by Google

welches alsdann nur schnell zwischen kaltem Josephpapier zu pressen ist. Bouchardat hat diesen Stoff mit dem Namen Kautchen bezeichnet. Es besteht in 100 Theilen aus 85,09 Kohlenstoff und 13,77 Wasserstoff. Durch Comprimiren bildet das Kautchen eine weiße undurchsichtige Masse; es schmilzt bei — 10° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die bei + 14 kocht. Es ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in absolutem Alkohol und in Äther.

Die in der ersten Flasche condensirte Flüssigkeit besteht aus mehreren heterogenen Substanzen, die schwer zu trennen sind. Mittelst Wasser langsam destillirt, läßt sich daraus eine Flüssigkeit von 0,66 darstellen, die aber keinen constanten Siedpunkt besitzt. Sie fängt bei 35 zu kochen an und gelangt bis auf 70° und mehr, wobei sie immer dieselbe Formel wie das ölbildende Gas hat. Durch rasches Verdampfen und Erkalten lassen sich daraus Krystalle von Kautchen darstellen. Die verschiedenen Öle ließen sich aber nicht von einander trennen. Bei der Rectifikation des Kautschuköls unter Wasserzusatz bleibt in den Kolben ein viel weniger flüchtiges Öl als das vorhergehende zurück, welches bisher unbekannt war. Es ist aber noch ein Gemisch von Produkten von verschiedener Flüssigkeit, welche man zum Theil durch Fraktioniren der Rectifikationsprodukte trennen kann. Das am wenigsten flüchtige Öl läßt sich dadurch trennen, daß man die Rectifikationsprodukte des Kautschuköls, die nicht mehr mit Wasser überdestilliren, für sich der Destillation unterwirft und nur die letzt übergehenden Antheile auffammelt. Dieses Öl, Héveën genannt, ist von bernsteingelber Farbe, wenig brenzlich riechend, von ölartiger Consistenz und scharfem Geschmack. Es kocht erst bei 315°, bleibt in den höchsten Kältegraden flüssig, brennt unter Ausstoßung eines dicken Rauchs wie ätherische Öle und löst sich in allen Verhältnissen in Äther, wasserfreiem Alkohol und in den Ölen auf. Die Schwefelsäure verwandelt dieses Öl in eine dicke braune Masse, auf der sich eine durchsichtige Flüssigkeit absondert, die nach wiederholter Behandlung mit Vitriolsaure und Ätzlauge durch Destillation ein farbloses Destillat liefert, welches die größte Ähnlichkeit mit dem Eupion besitzt. — Aus der braunen Masse scheidet sich nach einiger Zeit eine schwarze, pechartige Substanz ab, welche sich dem Aldehydharz Liebig's anreiht.

Fuselöle (2. B. S. 250). Nach Mulder (Pogg. Annal. XLI. S. 582) ist das Fuselöl der Getreidarten aus Oenanthäther (s. 2. B. S. 93) und einem eigenthümlichen Öl, welches letztere von diesem Chemiker Kornöl (Oleum siticum) genannt worden ist, zusammengesetzt. Wird das rohe Fuselöl einigemal über kohlensaures Natrum destillirt, und dann durch Chlorcalcium entwässert, so wird ein grünlichgelbes Öl von durchdringendem Geruch und scharfem Geschmack gewonnen, welches durch kohlensaure Alkalien keine Veränderung erleidet. Es ist dasselbe Öl, welches schon von Buchner (S. 251) beschrieben wurde. Es besteht nach Mulder aus 60 Kohlenst., 106 Wasserst., 7 Sauerst., und ist eine Verbindung des Oenanthäthers mit Kornöl, also aus 2 Olen zusammengesetzt. Wird es mit Ät-

Digitized by Google

kali destillirt, so zerfällt es in Kornöl, Önanthsäure und Alkohol. Das überdestillirte Öl (Kornöl) besitzt einen, dem Phellandrium einigermassen gleichkommenden Geruch, einen scharfen Geschmack und eine hellgrünlich gelbe Farbe. Es ist zusammengesetzt aus 42 Kohlenst., 70 Wasserst. und 4 Sauerstoff.

Kartoffelfuselöl (2. B. S. 251). Wird dieses Öl mit kohlensaurem Kali destillirt, so nimmt es einen Fettgeruch an, ähnlich dem der Salpeternaphtha oder der Reinettäpfel. Nach Dumas ist es zusammengesetzt aus 10 At. Kohlenst., 24 Wasserstoff und 2 Sauerst. Cahours behandelte das Öl bei gelinder Wärme mit Vitriolsäure, und erhielt eine neue Säure, welche mit Basen lösliche, den weinschwefelsauren analoge Salze gibt. Er sieht daher dieses Öl als einen Alkohol, bestehend aus 10 At. Kohlenst., + 2 At. Wasser an. Durch Destillation über wasserfreie Phosphorsäure gelang es Cahour den Kohlenwasserstoff (10 Kohlenst., 20 Wasserst.), welchen er als das Radikal des Fuselöls ansieht, isolirt darzustellen; er bezeichnet denselben mit dem Namen Amilen.

Weinfuselöl (2. B. S. 251). Trautwein destillirte Weinbrantwein mittelst Wasserdampf, wobei das Fuselöl mit dem Phlegma zurückblieb, und durch Sättigung des letztern mit Salz und Destillation über freiem Feuer erhalten wurde. Dasselbe ist blaßweingelb, dann flüssig, von 0,863 sp. G., von unangenehmem Geruch, widerlichem, kratzendem Geschmack, in Wasser wenig löslich, ihm aber Geruch und Geschmack mittheilend, und sich in kochender Ätzlauge zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit vom Geruche des Fuselöls auflösend. Es scheint, daß die verschiedenen Fuselöle, als Zersetzungsprodukte, nach dem verschiedenen Grade der Zersetzung verschiedene Eigenschaften zeigen können.

Nach den Untersuchungen von Liebig und Pelouze ist das Fuselöl des Weins eine Verbindung von Äther mit einer eigenthümlichen Säure, welche sie Önanthsäure genannt haben. Das Fuselöl ist Önanthäther, gemengt mit freier Önanthsäure. Der Önanthäther ist bereits bei den Naphten S. 92 beschrieben worden.

Fermentol (2. B. S. 253). Bley stellte einen solchen aus Huflattigkraut und aus herb. Marrub. (Archiv 13 S. 38) auf ähnliche Weise wie Büchner in Mainz aus dem Centaurium dar.

Das Fermentoleum Farfarae ist ein den ätherischen Ölen ähnlicher Körper, von der Farbe des Ol. tanaceti, specifisch durchdringendem Geruch und äußerst großer Flüchtigkeit. 70 Pfund herb. farfar. geben aber nur 1 Drachme davon. — Fermentoleum Marrubii ist dunkelbraunroth, leichter als Wasser, von concentrirtem eigenthümlich süß ätherischem Geruch, eigenthümlich ätherisch öligem, wenig beissendem Geschmack. Es ist in Äther, doch nicht in allen Verhältnissen, in jeder Menge in Alkohol und auch in Wasser löslich und schwierig wieder von letzterm abzuscheiden. Es löst sich auch in Ätzlauge auf, mit Salmiakgeist bildet es aber nur eine liniментartige Verbin-

Digitized by Google

dung. Durch Chlor, concentrirte Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure wird es verändert.

Kreosot (2. B. S. 254). Nach Mark's Versuchen hat das Kreosot (andern Angaben widersprechend) eine sehr geringe lichtbrechende, hingegen aber eine sehr große farbenzerstreuende Kraft, welche bisher an noch keinem flüssigen Stoff beobachtete Eigenschaft für die praktische Optik von grossem Nutzen zu werden verspricht. Zur Auflösung des elastischen Harzes ist es (gegen die S. 262 aufgestellte Behauptung) den ätherischen Ölen vorzuziehen. Sie geht schneller vor sich und läßt, verflüchtigt, einen schönern, gleichförmigern Überzug zurück. Ferner gibt die Auflösung von Gummilack, Mastix, Terpenthin, allen Harzen, dem Copal und dem Bernstein in demselben sehr gute Firnisse. Nach Müller wird der Indig aus seiner Auflösung in Kreosot durch Wasser im veränderten Zustande ausgefällt, denn er löst sich jetzt nicht mehr mit schön blauer, sondern blaugrauer Farbe in Vitriolöl auf.

Holzgeist (2. B. S. 277). Der von Taylor entdeckte Holzgeist ist von verschiedenen Chemikern höchst verschieden beurtheilt worden. Gmelin (Ann. d. Ph. 25 S. 47) hat diese verschiedenen Angaben berichtigt. Er hatte Gelegenheit, Holzgeist von Wattwyl in der Schweiz, den früher Liebig untersucht hatte, und käuflichen Pariser Holzgeist, wie er zu den Analysen von Dumas von Péligot verwendet worden war, zu prüfen, und gelangte zu folgenden Endresultaten: 1.) Der Holzgeist enthält verschiedene geistige Flüssigkeiten. 2.) Den größten Theil macht Dumas und Péligot's Holzgeist aus. Bei der Destillation mit überschüssigem Chlorcalcium wird derselbe vorzugsweise zurückgehalten. 3.) Im käuflichen Pariser Holzgeist findet sich etwas Essiggeist. 4.) Der Wattwyler Holzessig enthält wahrscheinlich noch eine besondere Flüssigkeit, deren Verhalten sie zwischen Essiggeist und Dumas'schen Holzgeist mitten inne stellt und welche Gmelin Lignon nennt.

Gmelin destillirte den Wattwyler Holzgeist mehrmals über Kalkmilch, dann noch öfters über Wasser, um das Brenzöl zu entfernen, hierauf wurde derselbe über eine kleine, dann größere Menge von Chlorcalcium abgezogen, wobei wegen der verschiedenen Flüchtigkeit der einzelnen Theile des Gegenstands der Untersuchung, das Destillat in fünf verschiedene Portionen gesammelt wurde, indem man die beiden ersten durch Wasserbadwärme, die drei letzteren durch stets verstärktes Kohlenfeuer destillirte. Das fünfte Destillat war brenzlich, und wurde gleich dem zweiten und dritten, die blos Gemenge seyn konnten, nicht näher untersucht. Das erste Destillat erwies sich als identisch mit Liebig's Holzgeist (2. B. S. 281), war wasserhell, dünn und kam bei 61° C. ins Kochen. Es konnte durch erneuertes Abziehen über Chlorcalcium zuletzt in Lignon und, allem Anschein nach, in den Dumas'schen Holzgeist zerlegt werden. — Das vierte Destillat wurde durch abgebrochene Destillationen in 2 Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung jedoch

Digitized by Google

wenig von einander abwich, und die mit dem Dumas'schen Holzgeist übereinstimmten, zerlegt.

Der von Gmelin aufgefundene neue Stoff, das Lignon, besitzt ein spec. Gew. von 0,8426, kommt bei + 581 ins Kochen, riecht wie Essiggeist, stark und angenehm ätherisch, besitzt einen kräftig erfrischenden, stechend gewürzhaften, Geschmack, entzündet sich mit unten bräunlicher, oben röthlich gelber, mäßig leuchtender Flamme und wird durch Salpetersäure zersetzt.

Nach Schlippe (Rep. 14 S. 62) ist die Essigsäure im Holzessig von einer neuen, nicht physisch, wohl aber chemisch von ihr verschiedenen Säure in reichlicher Menge begleitet, deren Salze die Acetate an Löslichkeit übertreffen sollen.

Essiggeist (2. B. S. 283). Kanne (Journ. f. pr. Ch. 13 S. 69) hat in den Destillationsprodukten des essigsauren Kalks eine eigenthümliche Flüssigkeit in geringer Menge aufgefunden, die er mit dem Namen Dumasin bezeichnet hat. Dieselbe ist farblos, riecht nach Harz, kocht bei 120 C. und ist mit dem Campher isomerisch. Marschand bemerkt, daß sich dieser Körper aus allen Acetaten, welche Essiggeist geben können, bei gesteigerter Hitze — als Zersetzungsprodukt des Holzgeistes selbst — darstellen lasse.

Wenn man entwässerten Bleizucker in einem Glaskolben einer gleichmäßig einwirkenden Hitze aussetzt, so schmilzt er bei 280° zu einem klaren Liquidum, welches bei wenig gesteigerter Hitze in ein gleichförmiges Sieden geräth. Das Sieden beruht auf der Bildung von Kohlensäure und Essiggeist, die entweichen. Letzteren condensirt man in einem langen Kühlrohr. Zuletzt tritt ein Zeitpunkt ein, wo das Salz plötzlich seinen liquiden Zustand verliert und zu einer porösen, weißen Masse erstarrt. Diese letztere ist Acetas sesquiplumbicus; sie löst sich in Wasser, unter Abscheidung von kohlensaurem Bleioxyd. Die Zersetzung des neutralen essigsauren Bleioxyds besteht also darin, daß bei 280° ⅓ seiner Essigsäure in Kohlensäure und Essiggeist zerfällt und die andern ⅔ mit dem ganzen Oxydgehalt zu anderthalb-basischem Salz verbunden bleiben, welches noch nicht bei jener Temperatur zersetzbar ist.

Naphthalin (2. B. S. 284). Nach Berzelius (Rep. 13 S. 188) enthält die Naphthalin-Schwefelsäure Unterschwefelsäure. Ferner bildet sich bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Naphthalin ein Körper, der aus 20 Kohlenst., 16 Wasserst. + 1 At. schwefliger Säure zusammengesetzt ist, und also Mitscherlich's Sulfobenzid analog ist. Berzelius entdeckte auch noch eine andere Naphthalinschwefelsäure, welcher er wegen ihrer und ihrer Salze klebenden Beschaffenheit den Namen Glutenunterschwefelsäure ertheilt hat.

Opium (2. B. S. 298). Nach Müller werden selbst sehr verdünnte Opiumlösungen von Kohlensticksstoffsäure zitronengelb gefällt, während die

Digitized by Google

Flüssigkeit rubinroth wird. Der gesammelte Niederschlag erscheint salbenartig, dunkelrothgelb, reagirt etwas sauer und schmeckt bitter. Er ist in Alkohol und mehreren ätherischen Ölen vollständig mit röthlicher Farbe, in Äther aber mit gelber Farbe löslich. Beim Erhitzen auf dem Platinblech bläht die Substanz stark auf, wird harzartig; sie brennt mit heller, gelbrother Flamme, dabei erst Opiumgeruch und dann einen angenehmen balsamischen verbreitend und eine glänzende poröse Kohle hinterlassend. Diese Substanz scheint eine Verbindung von Kohlenstickstoffsäure mit Opiumbalsam zu seyn; Müller bezeichnet dieselbe mit dem Namen Myroranth oder Picroranth.

Morphium. Nach Preuß (Ann. d. Ph. 26 S. 93) stellt man das Morphin auf folgende Weise dar: Man zerschneidet gutes Smyrna-Opium, zieht es mit der 4fachen Menge dest. Wasser aus, dampft die filtrirten Auszüge bis zum 3fachen des angewendeten Opiums ein, entfernt die siedende Flüssigkeit vom Feuer und setzt sogleich Ätzammoniakflüssigkeit zu, bis man durch den Geruch dessen bedeutendes Vorwalten erkennen kann. Die dadurch dick, zähe breiartig gewordene Flüssigkeit setzt schnell einen schwarzen, warm sehr zähen, fast pechartigen Niederschlag ab, den man nach seiner vollkommenen Abscheidung mit einem Spatel auf einmal aus der Flüssigkeit nehmen kann. Dieser nach dem Erkalten harzartige, geschmacklose, leicht zerreibliche Körper ist es, welcher die Darstellung und Reinigung des Morphins so erschwert. Sobald man jenen Stoff ausgeschieden hat, stellt man die Flüssigkeit in einer flachen Schale an einen warmen Ort, bis das unausgeschiedene gelblichweiße krystallinische Morphin nicht mehr zunimmt. Auf diese Art wird alles im Opium enthaltene Morphin ausgeschieden. Man löst nun das auf einem Filter gesammelte und abgewaschene, ein grob krystallinisches, gelbliches, ziemlich schweres Pulver darstellende Morphin in einer Säure auf und fällt es aus der heißen Auflösung durch Ammoniakflüssigkeit, wo es nun vollkommen rein erhalten wird.

Sehr oft lassen sich im Morphin durch die Lupe die silberglänzenden, abgeplatteten Nadeln des Narkotins von den durchsichtigen 4seitigen Prismen des Morphins unterscheiden. Wie sich das Narkotin chemisch nachweisen läßt, ist im Artikel Opium angegeben worden. Nach Robiquet ist das schärfste Trennungsmittel die Ätzkalilauge, welche nur das Morphin auflöst. Man muß die Kalilauge völlig klar und nicht zu concentrirt, aber auch nicht zu verdünnt, etwa 20° am Aräometer für Salzlösungen, anwenden. Es genügt dann, ein bestimmtes Gewicht des zu prüfenden Morphins zu pulverisiren und mit einem Überschuß von Ätzlauge zu schütteln. Löst sich alles auf und die Lösung bleibt klar, so war das Morphium rein. Eine trübe und nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag absetzende Flüssigkeit zeigt Narkotin an. Sicherer ist es, die Flüssigkeit abzugießen und den Rückstand nochmals mit Kalilauge zusammenzureiben, dann das Ungelöste zu filtriren, mit vielem Wasser zu waschen, zu trocknen und zu wiegen. Aus der Kalilauge krystallisirt das Morphin allmählig heraus, indem Kohlensäure an der Luft absorbirt wird, oder man säuert etwas an und fällt kochend mit Ammoniak.

Digitized by Google

Ein organisches Reagens auf Morphin fand Lafargue (Rep. 16. S. 106) daran, daß, wenn man eine Morphinsolution mittelst einer Lanzette oder Impfnadel auf dieselbe Weise einimpft, wie man die Kuhpocken einzuimpfen pflegt, schon nach anderthalb Minuten eine kleine Papula mit rosenrothem Hofe entsteht, begleitet von leichtem Jucken nebst etwas Hitze. In Zeit von 24 Stunden ist aber alles wieder verschwunden. Jedes morphinhaltige Präparat zeigt dieselbe Erscheinung nach Verhältniß seines Gehalts, welcher sich bei 2000facher Verdünnung noch wirksam zeigt. Der Saft von Papaver Rhoeas und P. dubium bewirkt bei der Einimpfung die genannte Erscheinung nicht, wonach man schließen kann, daß diese Papaverspezies kein Morphin enthalten.

Essigsaures Morphin (2. B. S. 298). Kukla (Baumg. Zeitschr. IV. S. 182) gibt zur Darstellung eines reinen essigsauren Morphins folgende Vorschrift: Man rühre fein geriebenes, sehr weißes, krystallisirtes Morphin mit Essigsäure von 1,067 spec. Gew. zu einem steifen Brei an, trockne diesen auf einer flachen Schale in warmer Luft, zerreibe ihn und wiederhole das Verfahren, wenn die Sättigung unvollständig war, mit wenig Essigsäure, wodurch man ein blendendweißes Salz erhalten wird. Wendet man zur Neutralisation des Morphins verdünnte Essigsäure an, so fällt das Präparat immer dunkel gefärbt aus, die Flüssigkeit bräunt sich gegen das Ende der Arbeit, brennt beim Abdampfen leicht an und wird dadurch theilweise zersetzt. Dasselbe findet statt, wenn man die Auflösung des Morphins in Alkohol mit Essigsäure sättigt und die Lösung verdampft; ebenso leidet das Präparat durch Abdampfen Schaden, wenn man die durch Zerlegung des schwefelsauren Morphins mittelst essigsaurer Baryterde erhaltene wasserhelle Lösung des essigsauren Morphins zur Trockne verdunstet. Die Färbung ist um so stärker, wenn das angewandte Morphin narkotinhaltig war. — Um schnell ein reines und selbst krystallisirtes essigsaures Morphin darzustellen, soll man nach Kukla folgende Vorschrift befolgen: Man erhitze reines, weißes, krystallisirtes, fein zerriebenes Morphin mit der 5 bis 6fachen Menge Alkohol von 0,840 zum Sieden, setze so lange concentrirte Essigsäure von 1,039 zu, bis bei öfterem Umschwanken des Kolbens alles gelöst und die Flüssigkeit schwach sauer ist. Nach dem Erkalten wird filtrirt und das essigsaure Morphin durch das 6fache Volum Äther als blendendweißes Pulver ausgefällt, oder man übergießt die alkoholische Flüssigkeit in einem Cylinderglas vorsichtig mit Äther, wo sich dann das essigsaure Morphin allmählig in weißen, fast durchsichtigen Säulen ausscheidet. Dieses essigsaure Morphin ist bei Zusatz von etwas Essigsäure in Wasser völlig löslich. Den Erfahrungen von Merk zufolge (Ann. d. Pharm. 24 S. 46) liefern beide Methoden ein essigsaures Morphin, welches um so mehr reines Morphin enthält, je länger man austrocknete oder je weniger man Äther anwendete. Ist das Morphin narkotinhaltig, so wird das Narkotin von der concentrirten Essigsäure mitaufgelöst. Löst man reines essigsaures Morphin in Alkohol und übergießt die Lösung mit Äther, so reagirt nach einiger Zeit

Digitized by Google

der Äther sauer und der Niederschlag sowohl als die an den Wänden befindlichen Krystalle sind reines Morphin. Es ist daher nach Merk zweckmäßiger, man rührt das Morphin mit Wasser an und setzt vorsichtig verdünnte Essigsäure zu, bis dieselbe nach längerer Berührung nichts mehr löst; die filtrirte narkotinfreie Lösung wird in flachen Gefäßen bei 30—40° R. verdunstet, was man durch Luftzug u. s. w. möglichst beschleunigt. Das Produkt bildet weiße, seidenglänzende, blumenkohlartig angehäufte, feine, in Wasser ohne Essigsäurezusatz lösliche Krystalle.

Ory-Morphium oder Extractivstoff-Morphium nennt Sertürner (s. Ann. d. Pharm. 29. S. 222. 1839) den in vielem Wasser auflöslichen (harzartigen) Extractivstoff des Opiums, welcher den wirksamen Bestandtheil des Rückstandes ausmacht, den das Opium nach Abscheidung seiner Hauptbestandtheile zurückläßt. Dieser Körper besitzt häufig Spuren der Alkalität und kommt in seiner Wirkung mit dem Opium überein, ja er scheint dieses noch zu übertreffen, vermehrt sich außerdem auch in dem Maße, in welchem die Opium-Extraction dem Einfluß der Luft und der Wärme (beim Abrauchen) ausgesetzt bleibt, wobei aber das Morphium immer mehr verschwindet. Man hat daher allen Grund, diese Substanz als eine Verbindung des Morphiums mit oxydirtem Extractivstoff zu betrachten. Da die Zerlegung dieser Verbindung auf dem bekannten chemischen Wege nicht möglich ist, in ihr aber das Morphium oft schwach vorwaltet und sie daher gleich den schwachen Salzbasen mit den Säuren Verbindungen eingeht, welche durch Alkalien leicht zerlegt werden können; da ferner dieser etwas harzige Extractivstoff des Opiums auf den thierischen Körper eigenthümlich (ähnlich wie Morphium), aber dem Opium zunächst stehend, wirkt; so glaubt Sertürner, selbigen als eine neue Art aus Morphium und Extractivstoff zusammengesetzte schwache Pflanzenbase betrachten zu müssen, welcher er den oben genannten Namen ertheilt hat.

Diese Substanz (Ory-Morphium) läßt sich sogar künstlich darstellen, wenn man eine Mischung aus einer wässerigen Extractivauflösung mit einer alkoholischen Morphium-Solution abraucht, mit Ammoniak fällt, den Präcipitat in der braunen, mit Essigsäure versetzten Solution wieder auflöst und dieses Verfahren wiederholt. Es ist auch bekannt, daß die Extractivstoff-, Farbstoff-, Gerbstoff- und Harz-Arten (die von Sertürner früher sogenannten mindermächtigen Säuren) auf solche Weise überall die Alkaloide oder Pflanzenbasen verlarven.

Es gibt nach Sertürner 2 Wege, das Ory-Morphium (Extractivstoff-Morphium) aus dem Opium zu scheiden: erstens, indem man die zur Extractdicke verdunstete Opium-Solution mit kaltem Wasser mischt, oder den bekannten Extractivstoff, welcher nach Abscheidung aller wirksamen Bestandtheile vom Opium übrig bleibt, in vielem kochenden Wasser oder Essigsäure auflöst und auf die angeführte Weise durch Wasser oder Ammoniak scheidet. Zur Darstellung des Extractiv-Morphiums erschöpfe man das Opium durch

Digitized by Google

wiederholtes Auskochen mit kleinen Quantitäten Waſſer bis dahin, daß Farbe und Geſchmack dieſes verrathen; hierauf übersättige man die heiße Flüſſigkeit mit Ätzammoniak und laſſe das Ganze 12 bis 24 Stunden in der Kälte ſtehen. Die abgeſchiedene kryſtalliniſche Maſſe wird, nachdem ſie 2 bis 3mal mit ganz wenig Waſſer ausgekocht iſt, nebſt dem vom Auskochen des Opiums übrig gebliebenen Rückſtande auf die bekannten Alkaloide benutzt. Die erhaltene Flüſſigkeit rauche man hingegen bis zur flüſſigen Extractdicke ab, laſſe nochmals (einige Wochen) kryſtalliſiren, miſche das abgelaufene Extract mit Alkohol und ſtelle die erhaltene Solution einige Tage in Ruhe, deſtillire hierauf den Alkohol ab und hebe das erhaltene Extract unter obigem Namen auf. Beide Rückſtände, welche die neuen Alkaloide, Morphium, Gummi und meconſaures Ammoniak ꝛc. enthalten, werden auf die bekannte Weiſe benutzt. Will man die, Sertürner's Verſuchen zufolge, höchſt giftige Mecenſäure entfernen, ſo geſchieht dieß dadurch, daß man die alkoholiſche Solution vor dem Abrauchen mit eſſigſaurem Baryt präcipitirt.

Nur eine Opiumſorte (beſſere turkiſche?) beſitzt die Eigenſchaft, daß das daraus durch wiederholtes Kochen mit Waſſer gewonnene und zur Conſiſtenz eines Breis eingedickte Extract beim Zuſatz von kaltem Waſſer gerinnt und die oben erwähnte harzige, baſiſche Verbindung fallen läßt; allein es gibt Opiumſorten, welche nach Abſcheidung aller Alkaloide und der Meconſäure ein Extract von großer Wirkſamkeit liefern, ohnerachtet ihm jene baſiſche Beſchaffenheit und die Schwerauflöslichkeit in kaltem Waſſer fehlt; daher auch ein ſolches durch Auskochen gewonnene Extract nicht gerinnt, wenn man kaltes Waſſer zuſetzt.

Die Natur ſchwankt, wie ſich Sertürner ausdrückt, in ihren organiſchen Gebilden überall, Maaß und Gewicht ſpottend, und ſo ſieht man auch hier, daß das Alles von Wohnort, von klimatiſchen und andern individuellen Verhältniſſen abhängt und daß es ſomit auch verſchiedene Arten von Extractivſtoffmorphium gibt. Man kann ſagen, daß in ihm bald der Extractivſtoff, bald das Morphin vorwalte. Es iſt daher auch die Wirkung des Extractivſtoffmorphiums nicht immer ganz dieſelbe, doch iſt dieſelbe ſo gering abweichend, daß ſie in der Praxis kaum bemerkt werden wird, wenn das gebrauchte Opium der beſten Sorte angehört.

Übrigens erſieht man auch, daß der Morphingehalt kein Prüfſtein für die Güte des Opiums iſt. Denn es iſt ein höchſt wirkſames Opium ohne darſtellbares Morphium denkbar, wenn z. B. ſein ganzer Morphingehalt nicht an eine Pflanzenſäure, ſondern an Extractivſtoff gebunden iſt.

Phosphorus (2. B. S. 351). Vorzüglich ſchöner weißer Phosphor wird erhalten, wenn man nach Böttger's Angabe (Journ. d. Ch. 15 S. 502) zu 1 Theil unter 80 PG. Alkohol befindlichem Schwefelkohlenſtoff 6—10 Theile gewöhnlichen Phosphor bringt, welcher damit eine dünnflüſſige Maſſe bildet, auf der die unauflösliche rothe oder weiße Phosphorhaut ſchwimmt. Nach der Auflöſung ſetzt man eine dem Phosphor und Schwefelkohlenſtoff

Digitized by Google

ohngefähr am Gewicht gleichkommende Menge Ätzkali zu und erhitzt bis zur vollkommenen Auflösung der rothen oder weißen Decke und bis der Schwefelkohlenstoff in Kohlenschwefelwasserstoffsäure umgewandelt ist. Der so erhaltene Phosphor wird mit Wasser gewaschen, dann mit einer Auflösung von Ätzkali in Alkohol gekocht und nochmals mit Wasser gewaschen. Er ist schneeweiß, je nach dem langsamern oder schnellern Abkühlen bisweilen auch wasserhell, und läßt sich unter Alkohol oder Äther an einem dunklen Ort unverändert aufbewahren.

Es ist S. 358 erwähnt worden, daß einige ätherische Öle die Eigenschaft besitzen, einer Lösung des Phosphors in fetten Ölen die Leuchtkraft zu benehmen. Diese Wirkung äußern nach Böttger fast alle ätherischen Öle und alle Ätherarten, welche specifisch leichter als das mit Phosphor versetzte leuchtende fette Öl sind, sie benehmen demselben durch Hinzuträpfeln weniger Tropfen die Leuchtkraft größtentheils vollkommen. Diejenigen ätherischen Öle aber, so wie alle Säuren, Wasser u. s. w., welche spezifisch schwerer sind als das phosphorescirende Öl, bringen diese Wirkung nicht hervor. Es läßt sich daher annehmen, daß nur in dem Fall das Leuchten verschwindet, wenn sich entweder eine äußerst feine Schicht des leichten ätherischen Öls oder Äthers auf der Oberfläche des phosphorescirenden fetten Öls bildet, und somit durch diese die atmosphärische Luft gänzlich abgeschnitten erscheint, oder wenn die hinzugeträpfelte Flüssigkeit von der Art ist, daß die von ihr aufsteigenden Dämpfe wegen ihrer großen Flüchtigkeit gleichsam eine Scheidewand zwischen dem phosphorescirenden Öl und der in dem übrigen Raum des Glases befindlichen atmosphärischen Luft bilden. So ist ein einziger Tropfen Schwefelkohlenstoff (der zwar specifisch schwerer als alle fette Öle, aber außerordentlich flüchtig ist, hinreichend, die Leuchtkraft des fetten Öls vollkommen aufzuheben. — Phosphor in Kampherspiritus erhitzt, geht keine Verbindung mit Kampher ein, auch nicht wenn letzterer, in Schwefelwasserstoff aufgelöst, mit fein gekörntem Phosphor zusammengebracht wird.

Phosphoroxyd (S. 360) erzeugt sich nach Le Verrier unter vielen Umständen. Identisch in seiner Zusammensetzung wird es erhalten, wenn man in einen Ballon ein wenig Phosphorchlorür, hierauf in kleine Stücke zerschnittenen abgetrockneten Phosphor in hinreichender Menge bringt, so daß auf dem Boden eine zwei Centimeter dicke Lage entsteht, dann so viel Phosphorchlorür hinzufügt, daß der Phosphor ganz mit Flüssigkeit bedeckt ist, und nun den Ballon dem Zutritt der Luft aussetzt. Nach längerer oder kürzerer Zeit wird sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dicke weiße Kruste von phosphatischer Säure, und unter dem Phosphor eine gelbe, an dem Phosphor und dem Boden des Ballons anhängende Materie, aus Phosphorsäure und Phosphoroxyd bestehend, gebildet haben, worauf man das Phosphorchlorür abgießt, die Phosphorstücke, die unter sich und am Boden des Ballons adhäriren, ablöst, und sie nach und nach in kaltes Wasser fallen läßt, welches durch die Auflösung des phosphorsauren Phosphoroxyds eine gelbe Farbe annimmt und, durch Filtriren von dem suspendirten Phosphor befreit, voll-

Digitized by Google

kommen klar erscheint. Wird nun diese Flüssigkeit bis 80° erhitzt, so zersetzt sich das phosphorsaure Phosphororyd in Phosphorsäure und in Phosphororydhydrat, welches sich am Boden als eine flockige, gelbe, sehr zertheilte Materie ansammelt. Man wäscht letztere mit heißem Wasser aus und trocknet sie in einer Porcellanschale über Schwefelsäure, wobei sie sowohl das anhängende Wasser als auch ihr Hydratwasser verliert und als völlig reines Phosphororyd zurückbleibt. Das Phosphororyd erscheint pulvrig, von zeisiggelber Farbe, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther und schwerer als Wasser. In dem Augenblick, wo es aus dem leeren Raum genommen wird, hat es weder Geruch noch Geschmack; es kann in trockner Luft unverändert aufbewahrt werden, in feuchter Luft säuert es sich aber langsam unter Verbreitung eines schwachen Geruchs nach Phosphorwasserstoffgas; im Dunkeln leuchtet es nicht. Erhitzt man es, bei Ausschluß der Luft, auf 300, so nimmt es eine rothe Farbe an; über dem Siedpunkt des Queckſilbers zersetzt es sich rasch in überdestillirenden Phosphor und zurückbleibende Phosphorsäure. An der Luft hält es eine sehr hohe Temperatur aus, sich erst dann entzündend, wenn sich Phosphor daraus zu entbinden anfängt. Gegen mächtige Basen verhält es sich wie eine Säure. Das Phosphororyd ist aus 4 At. Phosphor und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzt.

Das Seite 360 beschriebene rothe Phosphororyd unterscheidet sich von dem gelben Oxyd dadurch, daß es sich nicht wie jenes mit Alkalien verbindet. Wahrscheinlich rührt dieser Unterschied daher, daß man das rothe Oxyd einer hohen Temperatur aussetzen muß, um den dabei befindlichen überschüssigen Phosphor zu entfernen, denn auch das gelbe Oxyd verliert die Eigenschaft sich mit den Basen zu verbinden, wenn es längere Zeit erhitzt wird. Bereitet man ein rothes Oxyd ohne Anwendung einer höhern Temperatur dadurch, daß man Phosphor in einer dünnen Schicht auf einer Platte ausbreitet und anzündet, so besitzt dasselbe nach dem Waschen und Trocknen alle Eigenschaften des gelben Oxyds. — Da der Phosphor vom Schwefelkohlenstoff sehr leicht aufgelöst wird, das Phosphororyd aber darin unlöslich ist, so läßt sich das durchs Verbrennen des Phosphors erhaltene Oxyd durch Digestion mit Schwefelkohlenstoff von Phosphor reinigen.

Wie im 1. B. S. 184 erwähnt wurde, bildet sich bei Behandlung des Phosphors mit Salpetersäure anfangs nur phosphorige Säure, denn die entstandene Flüssigkeit reduzirt eine Sublimatauflösung zu Calomel; daß aber die phosphorige Säure so lange neben einem unzersetzten Antheil Salpetersäure bestehen kann, ohne von diesem zu Phosphorsäure oxydirt zu werden, scheint, wie Schönbein und Buchner (Rep. No. 16 S. 215. Journ. f. Ch. 16 S. 121) vermuthen, daher zu kommen, daß die phosphorige Säure in dieser Flüssigkeit mit einer der Säuren des Stickstoffs zu einer Doppelsäure chemisch verbunden ist, welche sich erst bei einer gewissen Concentration und Temperatur oder bei einem gewissen Wassergehalt zersetzt, wie etwas Analoges bei der sogenannten schwefelsauren salpetrigen Säure stattfindet.

Digitized by Google

Schwefel und Phosphor (2. B. S. 365). Die neuen Erfahrungen von Böttger über die Verbindung des Phosphors mit Schwefel sind bei Artikel Sulphur (2. B. S. 646) mitgetheilt worden.

Pigmenta (2. B. S. 368). Nach Berzelius (Jahresber. 17. S. 300) ist die gelbe Farbe der Blätter im Herbste ein Produkt von verändertem Blattgrün, wiewohl sie sich nicht wieder in Grün zurückführen läßt. Sie ist ein dunkelgelbes, schmieriges Fett, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, verseifbar und in seinen Auflösungen durch Licht leicht zu bleichen. Die rothe Farbe des Laubs ist dagegen von ganz anderer Art. Sie gehört zu denselben Pflanzenfarben, wie die der rothen Beeren, ist löslich in Wasser und Alkohol, extractartig, wird durch Alkalien grün, aber nicht blau. Macaire Prinsep's Meinung, daß die gelbe und rothe Farbe der Blätter im Herbst nichts anders sey, als eine Modifikation ihres grünen Farbstoffs, welcher durch den Einfluß von Säuren und Alkalien bald gelb, grün oder roth werde, ist demnach unrichtig.

Platina (2. B. S. 389). Nach Kuhlmann (Pharm. C. B. 1839 S. 237) verbrennt ein Gemenge von Ammoniak, Cyan und überhaupt jedes stickstoffhaltigen Gases mit atmosphärischer Luft unter Mitwirkung des Platinschwamms zu Salpetersäure. Dagegen wird Salpetersäure, wenn sie mit Wasserstoffgas gemengt ist, zu Ammoniak verbrannt, oder bei Überschuß von Salpetersäure zu salpetersaurem Ammoniak. Essigsäuredampf und Wasserstoffgas geben Essignaphtha. Letztere Reaktion findet noch besser mit Platinmohr statt, während bei der erstern Platinschwamm energischer wirkt.

Platinchlorür-Ammoniak wird erhalten, wenn man Platinchlorid abdampft, dann dasselbe bis zur Austreibung der Hälfte des Chlors erhitzt, hierauf das zurückbleibende grünlichgraue Chlorür in Salzsäureüberschuß kochend auflöst und im Kochen mit Ammoniak in Überschuß zersetzt. — Liebig erwärmt die Platinchloridlösung mit schwefliger Säure, bis der Geruch der letztern verschwindet, die Flüssigkeit rothbraun erscheint und mit Salmiakauflösung keinen Niederschlag mehr gibt. Ein Überschuß von schwefliger Säure ist zu vermeiden. Die hierauf im Kochen mit Ammoniaküberschuß versetzte Platinchlorürlösung wird trübe und setzt in der Ruhe dunkelgrüne, im Wasser vollkommen unlösliche Krystalle ab. Diese neue Verbindung ist in Wasser völlig unauflöslich und enthält die Elemente von einem Atom Platinchlorür mit einem Äquivalent Ammoniak.

Durch die Zersetzung dieses grünen Platinchlorürammoniaks mit Salpetersäure entsteht ein eigenthumlicher Körper, welcher die Eigenschaft besitzt, mit allen Säuren krystallisirbare Verbindungen zu bilden. Wird nämlich dieses Salz mit Salpetersäure erwärmt, so erfolgt schnell eine Einwirkung, es bräunt sich, wird bei fortgesetztem Erhitzen in ein weißes, grob krystalli-

Digitized by Google

nisches Pulver verwandelt, was sich im zugesetzten Wasser sehr leicht auflöst und ein graues Pulver von reinem, metallischem Platin zurückläßt. Dieses neue Platinsalz zeichnet sich vor allen bekannten Verbindungen durch die Eigenthümlichkeit seines Verhaltens aus, es kann nur mit dem Verhalten der organischen Materien verglichen werden. Es ist zusammengesetzt aus 1 At. Platin, 2 At. Chlor, 6 At. Stickstoff, 12 At. Wasserstoff und 6 At. Sauerstoff (s. Ann. d. Pharmac. 27. S. 241).

Die Salze, welche mit dieser neuen Platinverbindung gebildet werden, sind von Gros am angeführten Ort in den Annalen beschrieben worden. Das übrige Verhalten der mehr erwähnten neuen Platinverbindung zeigt sich den von Zeise entdeckten Platinsalzen (2. B. S. 400) sehr analog. Während aber die in Zeise's Salze vorhandene Verbindung von Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff sich gegen Chlormetalle als Säure verhält, hat die hier beschriebene Verbindung basischen Charakter.

Um Platin auf andere Metalle zu befestigen, hat Melly (s. Journ. d. Ch. 16. S. 232) 3 Verfahrungsarten beschrieben. Das erste dieser Mittel ist der Druck, vermittelst dessen man Platin mit dem Kupfer oder Messing vereinigt, wo ein festes Anheften dadurch bewirkt wird, daß die zwischen den beiden Platten befindliche Luft herausgetrieben wird. Das Anhaften findet zwischen den beiden Platten auf ihrer ganzen Oberfläche statt und beide Stücke verbinden sich vollkommen mit einander. Das 2te Verfahren besteht in Anwendung eines auf folgende Weise darzustellenden Amalgams: Platinschwamm, der bei niedriger Temperatur bereitet worden, wird ein wenig zwischen den Fingern zerdrückt, durch ein seidenes Sieb gesiebt und in einem reinen eisernen Mörser mit Quecksilber zusammengerieben, wobei man den Boden des Mörsers gelinde erwärmt und das Gemenge eine halbe Stunde lang unter einer gut ziehenden Esse erhitzt. 100 Theile Quecksilber auf 5—10 Th. Platin geben ein weiches, teigartiges Amalgam, in welches sich der Finger leicht eindrücken läßt; durch ein Stück Gemsenleder läßt sich ein Theil Quecksilber herausdrücken. Silber und Messing lassen sich mittelst dieses Amalgams leicht mit einem Platinüberzug bedecken, während Eisen und Kupfer das Amalgam durchaus nicht annehmen wollen. Indessen verursacht diese Arbeit doch viele Schwierigkeiten. — Die 3te Methode, auf dem nassen Wege Metalle mit Platin zu überziehen (2. B. S. 403), ist die beste. Man löst Platin in Königswasser, aus 3 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure bereitet, auf, neutralisirt die freie Säure der Auflösung mit allmählig tropfenweise zugesetzter kohlensaurer Natrumlösung, von letzterer so viel beifügend, bis die Flüssigkeit nach einem Kochen von einigen Minuten nur schwach alkalisch reagirt und trübe wird. Man verdünnt sie dann mit etwa dem 10fachen ihres Volumens Wasser oder mit so viel, bis die rothbraune Farbe der Auflösung in eine blaß orangegelbe übergeht. Alsdann wird sie bis auf 60° erhitzt, worauf man die Metalle, welche man mit Platin zu überziehen wünscht, einige Augenblicke, nachdem sie vorher gut polirt

Digitized by Google

worden sind, in selbige eintaucht, wo sich der metallische Absatz über die ganze eingetauchte Oberfläche verbreitet. Dauert die Berührung längere Zeit, so setzt sich das Platin als Pulver ab und nimmt, indem es abfällt, auch das, welches anhaftete, mit sich. Das Metall wird nun in reinem Wasser gewaschen, schnell abgetrocknet und mit trocknem Leder abgerieben. Es ist, seine Gestalt sey, welche sie wolle, dann ganz mit Platin überzogen und mit Glanz versehen. Indessen haftet auch hier das Platin nicht fest genug und widersteht den Säuren nicht in die Länge.

Plumbum (2. B. S. 412). Das Blei nimmt an Härte bedeutend durch Umschmelzen zu, was darin seinen Grund zu haben scheint, daß sich ein Theil des beim Schmelzen entstehenden Oxyds mit dem Metall vermischt. Je mehr das Metall beim Schmelzen abgeschäumt wird, desto härter und unreiner wird das zurückbleibende Blei. Soll das Blei bei Operationen, wo es anhaltend im Schmelzen bleiben muß, seine Weichheit und Geschmeidigkeit behalten, so darf es nicht gerührt werden und es ist gut, seine Oberfläche mit einer Schichte Kohlenpulver und das Gefäß mit einem Deckel zu versehen, während das Blei durch einen gußeisernen Krahnen abgelassen wird.

Verhalten des Bleis zu Wasser. Zu dem im 2. B. S. 416 erwähnten Verhalten des Bleis zu Wasser ist noch hinzuzufügen, daß, wenn das Wasser neben schwefelsauren Salzen auch Ammoniaksalze aufgelöst enthält, wie fast alles in Städten und Dörfern vorkommende Brunnenwasser, es ebenfalls Bleioxyd aufzunehmen vermag.

Oxydationsstufen des Bleis (2. B. S. 414). **Ein Bleisuperoxydul**, bestehend aus 2 At. Blei und 3 At. Sauerstoff, wird erhalten, wenn der aus Bleizucker durch Ätzlauge erhaltene und wohl ausgewaschene Niederschlag in Kali aufgelöst, und diese Auflösung mit kaltem, kalkfreiem, chlorigsaurem Kali oder Natrum vermischt wird. Nach einer Weile beginnt ein gelbes, allmählig röthlich werdendes Oxyd niederzufallen, welches nach dem Waschen ein feines, nicht krystallinisches, rothgelbes, hartnäckig hygroscopisches Wasser zurückhaltendes Pulver darstellt. Oxalsäure und Ameisensäure werden davon mit Entwicklung von Kohlensäuregas zersetzt, Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure scheiden Superoxyd daraus ab, concentrirte Salzsäure bildet damit für einen Augenblick ein lösliches gelbes Chlorid, welches bald darauf in Chlorblei und Chlorgas zersetzt wird.

Durch Zersetzung des neutralen essigsauren Bleioxyds mit Ammoniak erhält man nach dem Verhältniß der Temperatur und der Verfahrungsweise verschiedene Resultate; es lassen sich nämlich dadurch das 3fach basische Salz (s. S. 765), das Oxydhydrat und das wasserfreie Oxyd, alle 3 im krystallisirten Zustande, gewinnen. Gießt man kalt die Auflösung des neutralen oder des dreifach-basischen essigsauren Bleioxyds in einen großen Überschuß von reinem, flüssigem Ammoniak, so bringt jeder Zusatz einen weißen, undurchsichtigen, pulverförmigen Niederschlag von **Bleioxydhydrat** hervor.

Digitized by Google

Zu gleicher Zeit kann man aber auch Krystalle von wasserfreiem Oxyd und Oxydhydrat erhalten, wenn man in der Wärme einen Überschuß von Ammoniak auf das neutrale Bleisalz einwirken läßt. Man setze zu 100 Volumen kochendem Wasser 4 Volum. einer bei + 30° gesättigten Auflösung von neutralem Essigbleisalz und mische dann das Ganze mit 45 Volum. Ammoniak; es werden sich bald eine Menge glänzender gelblichweißer Blättchen ausscheiden, welche sich mannigfach gruppiren; zugleich aber fallen kleine weiße Körner nieder, welche sich oft zu Zwillingen vereinigen und in der That Krystallisation und Eigenschaften des erwähnten Bleioxydhydrats zeigen. Jene glänzenden Blättchen können durch Schlämmen leicht von letzterem getrennt werden. Nach dem Auswaschen mit luftfreiem Wasser, Pressen zwischen Fließpapier und Trocknen im Vacuo erscheinen sie gelblichsilberweiß und metallglänzend, vollkommen durchsichtig. Sie sind als reines wasserfreies Bleioxyd anzusehen.

Bleiglätte (2. B. S. 218). Anthon fand in mehreren Sorten von Bleiglätte einen Gehalt von Antimonium. Dasselbe wird darin entdeckt, wenn man feingepulverte Glätte so lange mit Salpetersäure kochen läßt, bis sich nichts mehr darin auflöst, den Rückstand mit Salzsäure einige Minuten kocht und in die filtrirte Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas leitet, wo, wenn Antimon vorhanden ist, ein orangerother Niederschlag (Schwefelantimon) erfolgt.

Chlorblei (2. B. S. 424). Nach Wittstein wird das Chlorblei am besten so dargestellt, daß man Bleizucker in der 3fachen Wassermenge löst, durch Salzsäure im Überschuß fällt, den Niederschlag aufs Filter bringt, ablaufen läßt und bei gelinder Wärme trocknet. Man vermeidet dabei das beschwerliche Auswaschen, welches bei Anwendung eines salzsauren Salzes als Fällungsmittel statt finden muß.

Chemische Ermittlung des Bleis. Bei Vergiftungen mit Bleipräparaten wird man wohl stets nur mit Bleizucker, den Bleiglätten (Bleiglätte, Mennige) und dem Bleiweiß zu thun haben. Die vorbereitenden Versuche mit dem Löthrohr (2. B. S. 415) führen bei den Bleipräparaten direkt zur Entdeckung des Metalls. Das gebildete Bleikorn läßt sich sehr leicht platt hämmern, ohne im geringsten spröde zu seyn. Hat man mit einem auflöslichen Bleisalz zu thun (die Glätte und das Bleiweiß kann man in Essig- oder Salpetersäure auflösen), so werden die S. 415 angeführten Reagentien die Gegenwart des Bleies untrüglich nachweisen.

Mit den meisten organischen Stoffen gehen die Bleisalze schwer- oder unlösliche Verbindungen ein, diese aber sind leicht in Säuren und besonders in Salpetersäure löslich, und aus den Lösungen wird gewöhnlich durch die gewöhnlichen Prüfungsmittel das Blei ganz charakteristisch nachgewiesen. Wenn aber die zu prüfende Flüssigkeit dickschleimig und sehr gefärbt ist oder

Digitized by Google

auch feste und breiartige, organische Substanzen beigemengt enthält, so wird sie nach Duflos (Handb. d. pharm. ch. Praxis 2. B. S. 280) mit einer hinreichenden Menge Wasser verdünnt, reine Salzsäure bis zur starken sauren Reaktion zugesetzt, das Gemeng hierauf in einer Porcellanschale über der Alkohollampe ½ Stunde lang unter Umrühren gekocht, indem man das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit durch frisches ersetzt, und endlich durch Leinwand geseiht. Das Durchgeseihte wird abermals bis zum Kochen erhitzt, dazu ½ so viel chlorsaures Kali zugesetzt, als man anfänglich Salzsäure angewandt, mit dem Kochen so lange fortgefahren, als noch Chlor entweicht, der Rückstand mit einer hinreichenden Menge Wasser verdünnt, mit Ätzlauge in Überschuß versetzt, das Gemisch erhitzt, filtrirt und endlich in das alkalische Filtrat Schwefelwasserstoffgas bis zum Vorherrschen des Geruchs eingeleitet. Entsteht hiebei ein schwarzer Niederschlag, so ist er auf einem Filter zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen, dann das Filter mit einem Glasstabe zu durchstechen, der Inhalt desselben in einem kleinen Kolben zu spülen, das Wasser möglichst abzugießen, den Rückstand über der Lampe zu erhitzen und so lange Salzsäure zuzusetzen, bis alles aufgelöst ist. Man hat nun eine Auflösung von Chlorblei, worin nach dem Verdunsten der überschüssigen Säure das Blei durch die angeführten Reagentien nachgewiesen werden kann.

Resinae, Harze (2. B. S. 458). Bei der Zersetzung des Fichtenharzes in den Cylindern der Harzgasapparate bei Rothglühhitze bilden sich außer dem entweichenden Kohlenwasserstoffgas mehrere sehr wasserstoffreiche Produkte, die von Pelletier und Walter näher beschrieben worden sind (s. Ann. d. Pharm. B. 28. S. 295). Das hierzu angewandte Harz kommt unter dem Namen trockner Schiffstheer (brai sec) im Handel vor; es stammt von Pinus maritima ab. Das rohe, den Kohlenwasserstoff begleitende Öl beträgt etwa 30 PC. des angewandten Harzes. Das dunkelbraune Öl wird in einer großen Blase destillirt und die Produkte nach der Temperatur theilweise aufgefangen. Das erste Produkt, von den Fabrikanten flüchtige Essenz (vive essence) genannt, geht von 130—160° über, dann folgt bei 280° ein Öl, das wegen seiner geringen Flüchtigkeit huile fixe genannt wird; in der Zwischenzeit der Erzeugung beider Öle sublimirt etwas Naphthalin. Während der Destillation des fixen Öls steigt die Temperatur bis 350°, dann geht ein neuer, bräunlich-schwarzer oder blauer Körper über, der den Namen fette Materie (matière grasse) führt. In der Blase bleibt eine glänzende Kohle.

Die flüchtige Essenz ist bernsteinroth, von starkem Geruch und sauer reagirend. Durch Destillation in einem Ölbade läßt sie sich in 4 Substanzen zerlegen, nämlich in 2 durch ihren Siedpunkt verschiedene, flüchtige Öle, in Naphthalin und in eine kleine Menge einer theerartigen Masse. Aus dem flüchtigern, bei 130—160° destillirbaren Öle wird durch oft wiederholte Behandlung mit Vitriolöl und Kalilauge eine sehr leichte Flüssigkeit erhalten, welche nach 3maliger Destillation über Kalium sich auch damit nicht verändert. Sie

Digitized by Google

hat den Namen Retinaphtha erhalten. Sie ist vollkommen klar, von angenehmem Geruch, das Licht stark brechend und selbst bei — 20° noch nicht fest werdend. Man kann sie ansehen als aus 14 At. Kohlenst. und 16 Wasser bestehend. Durch Einwirkung von Chlorgas auf Retinaphtha entsteht eine ölige, dichte, gelbbraune Flüssigkeit von starkem, meerrettigartigem Geruch, deren Dampf stark zu Thränen reizt.

Die andere bei der Destillation der flüchtigen Essenz bei einer höhern Temperatur erhaltene ölige Flüssigkeit ist mit dem Namen Retinyl bezeichnet worden. Um das Retinyl rein zu erhalten, muß man es mehremale destilliren, die ersten und flüchtigen Antheile (Retinaphtha) entfernen, das so erhaltene Produkt öfters mit Schwefelsäure und Ätzlauge behandeln und dann über Schwefelsäure destilliren. Als letztes Reinigungsmittel wird Kalium angewendet.

Das Retinyl ist vollkommen klar und durchsichtig; am Lichte unveränderlich, erst bei 150° siedend und ohne Rückstand destillirend. Sein Geruch ist verschieden von dem der Retinaphtha, der Geschmack viel stechender, etwas bitter. Es soll aus 18 At. Kohlenst. und 24 Wasserst. bestehen

Das mit dem Namen huile fixe bezeichnete brenzliche Produkt ist bräunlichgrün, an den Rändern blau, opalisirend und gewöhnlich trübe. Filtrirt man es durch Gyps, setzt es dann dem Sonnenlicht aus und behandelt es noch mit Ätzlauge, so kann es zu Malereien an Gebäuden verwendet werden. Es ist aber noch verunreinigt durch Essigsäure, eine bituminöse Substanz, Retinaphtha, Retinyl und eine besondere krystallinische Materie. Wird es durch Behandlung mit Vitriolöl und Ätzlauge (wie oben angegeben) von allen diesen Stoffen befreit, so bildet es einen eigenthümlichen Kohlenwasserstoff, der seiner ölartigen Beschaffenheit halber den Namen Retinol erhielt. Dasselbe siedet bei 238 und zersetzt sich dabei zum Theil, ist klar, ölartig und bringt auf Papier einen nach einiger Zeit wieder verschwindenden Fettfleck hervor. Es ist wahrscheinlich aus 8 At. Kohlenstoff und 8 At. Wasserstoff zusammengesetzt.

In dem mit dem Namen fette Substanz bezeichneten Destillationsprodukt des rohen Öls ist ein neuer Körper vorhanden, welchen die Verf. Metanaphthalin nennen. Dasselbe läßt sich darstellen, wenn man zuerst durch gelindes Kochen die flüchtigen Kohlenwasserstoffe austreibt, wo es dann bei verstärktem Feuer als eine weiße oder pomeranzengelbe, wachsähnliche Materie übergeht, welche durch wiederholte Destillationen, Pressen zwischen Fließpapier, Auflösen in starkem Alkohol und wiederholte Behandlung der daraus erhaltenen Krystalle mit Vitriolöl rein erhalten wird. Die Reinheit desselben ist daran zu erkennen, daß es die Schwefels. in der Kälte nicht mehr färbt. — Das Metanaphthalin ist weiß, krystallinisch, ohne Geschmack, von schwachem, dem des Wachses ähnlichem Geruch, bei 67° schmelzend und bei 325 siedend. In Wasser ist es unlöslich, leicht in kochendem Alkohol und Äther löslich und aus ersterem in Lamellen herauskrystallisirend. Steinöl, Terpentinöl und die vorbeschriebenen Kohlenwasserstoffe sind die besten Auf-

Digitized by Google

lösungsmittel. Es ist in 100 Theilen zusammengesetzt aus 93,88 Kohlenstoff und 6,75 Wasserstoff.

Resina Jalappae (2. B. S. 475). **Geisler** (Arch. d. Ph. 13. S. 221) extrahirt die Jalappenwurzel mit heißem Wasser, indem er 64 Unzen unzertheilte Wurzeln in einer mit einem Deckel versehenen Büchse mit so viel Wasser übergießt, daß die Wurzeln davon bedeckt werden, die Büchse mit Inhalt sodann der Einwirkung des gewöhnlichen **Beindorf**'schen Dampfkochapparats aussetzt, bis die Wurzeln ganz weich geworden und mit Wasser ganz durchzogen sind, was beim Zerschneiden einer einzelnen Wurzel sogleich zu erkennen ist. Es reichen dazu wenige Stunden hin. Man kann auch in Ermanglung eines Dampfkochapparats die Wurzeln in einem Kessel so lange mit Wasser kochen, bis sie die angeführte Beschaffenheit erlangt haben. Dann wird die Flüssigkeit abgegossen und die Wurzeln werden stark ausgepreßt und sogleich zerschnitten. So vorgerichtet werden sie ungetrocknet mit so viel Alkohol übergossen, daß dieser sie bedeckt, 24 Stunden lang digerirt, die Flüssigkeit abgepreßt und mit dem Rückstand dieselbe Operation noch einmal wiederholt. Mit den filtrirten Tinkturen wird dann wie gewöhnlich verfahren. Man erhält aus der angegebenen Menge Jalappenwurzel 9 Unzen oder 14 pC. Harz von gelbbrauner Farbe. Bei dieser Verfahrungsweise wird das sonst nöthige lange Auswaschen des Harzes mit Wasser umgangen, auch weniger Alkohol zur Ausziehung des Harzes gebraucht, und der durch Destillation wieder gewonnene Alkohol ist fast ganz ohne Geruch.

Mouchon (s. Arch. d. Pharm. 13. S. 223) hat die Verdrängungsmethode auch auf die Darstellung des Jalappenharzes angewendet und sehr genügende Resultate erhalten. Man bringt in einen großen Glastrichter, in dessen Röhre man etwas Baumwolle stopft, zuerst 250 Grammen kurz vorher völlig ausgetrocknete Thierkohle, schüttet auf dieselbe ein Gemenge von 500 Grammen feingepulverter Jalappe, die mit 500 Grammen ebenfalls frisch getrockneter Thierkohle gemischt worden ist, und bedeckt die plattgedrückte Oberfläche mit einem Metallsieb; man gießt nun Alkohol auf, so daß das Abtröpfeln nicht unterbrochen wird, bis man 500 Gramm. Alkoholat erhalten hat, und treibt die letzten Antheile desselben durch Wasser aus. Durch dieses Verfahren ist die Wurzel an Harz fast völlig erschöpft, wie schon aus der schwachen Färbung der letzten Flüssigkeit hervorgeht. Das Harz, welches mit 1000 Gramm. Wasser präcipitirt wurde, war völlig rein, nur leicht gefärbt, vor dem Pulvern von einem harzigen Ansehen, gepulvert völlig weiß. Es soll noch einmal so stark wirken als das Harz des Handels.

Nach **Jahn** (Ann. d. Pharm. 28. S. 94) färbt das aufs sorgfältigste bereitete Jalappenharz den Äther etwas blaßgelb; es läßt sich auch durch letztern die Beimengung des Lerchenschwammharzes, da dieses fast farblos ist, nicht nachweisen. Er fand, der Angabe von **Martius** widersprechend, daß sich das Jalappenharz selbst bei 50° nicht merklich in Terpentin-

Digitized by Google

öl löste. Dagegen ist dieses Öl zur Entdeckung von Colophonium und Guajakharz sehr geschickt. Färbt Jalappenharz den Äther stark, so rührt dieß von extractiven Theilen her, welche der bei der Fabrikation im Großen verwendete Alkohol aus dem Holze des Fasses aufgenommen hatte. Bei der Prüfung des Jalappenharzes auf Geigenharz muß man sich stets des rectifizirten Terpentinöls bedienen, indem das nicht rectifizirte Öl, schon für sich abgedunstet, öfters einen kleinen Rückstand von Terpentin oder Colophon gibt.

Der **Bernstein** (2. B. S. 485) gibt nach **Pelletier** und **Walter** unter den verschiedenen Destillationsprodukten unter andern auch eine weiße, krystallinische, kaum in Alkohol und Äther lösliche, mit Vitriolöl eine sehr intensivblaue Farbe annehmende Substanz, deren Formel 3 Kohlenst. und 2 Wasserst. ist. Sie nennen dieselbe **Succisteren**.

Balsame (2. B. S. 499). Nach **Eduard Frémy** (s. Journ. f. pr. Ch. 1839 S. 167) bestehen die Balsame im Allgemeinen aus einem Gemenge von mehreren Substanzen, bieten indessen eine ziemlich einfache Zusammensetzung dar. Von den Substanzen befreit, welche nur secundär sind, lassen sie sich als aus einem Gemenge von 2 Substanzen betrachten. Die eine ist flüssig, einem fetten Körper ähnelnd; die andere ist krystallisirbar und besitzt Eigenschaften, die sie dem Bittermandelöl nähern. Die ölige Substanz, welche sich in großer Menge im Perubalsam finden, hat **Fremy Cinnamein** genannt; sie läßt sich mit dem Olein vergleichen, wird durch Kali verseift, wobei sich Zimmtsäure bildet, während sich zugleich ein anderes Öl, **Peruvin**, erzeugt, das überdestillirt werden kann. An der Luft verwandelt sich das Öl (Cinnamein) in Harz, welches sich durch Aufnahme der Elemente des Wassers vom Cinnamein unterscheidet. Von der Einwirkung der Luft, Feuchtigkeit u. s. w. rührt es also her, daß die Balsame, wie wir sie kennen, als ungleichartige Gemische erscheinen. — Wenn man den Balsam in Alkohol von 36° auflöst, die Auflösung aber mit einer Auflösung von Kali in Alkohol vermischt, so schlägt sich eine Verbindung von Harz und Kali nieder, während ein Öl aufgelöst bleibt, welches sich durch Wasserzusatz von der Flüssigkeit scheidet und durch Wiederauflösung in Steinöl reinigen läßt. Die anwesende Zimmtsäure bleibt an das Kali gebunden. — Das Cinnamein ist ein röthlichbraunes, scharf schmeckendes, geruchloses, öliges Fluidum, welches Papier befleckt, schwerer als Wasser, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich und sehr entzündlich ist. Erhitzt man es zum Sieden, so riecht es benzlich und die Destillationsprodukte zeigen nicht mehr die Zusammensetzung des unveränderten Cinnameins. Es besteht aus $\frac{1}{4}$ Kohlenst., 65 Wasserst. und 10 Sauerstoff. Durch Behandlung mit Vitriolöl verwandelt sich das Cinnamein augenblicklich in Harz. — Die krystallisirbare Substanz, die in den Balsamen enthalten ist, hat die Zusammensetzung des Cinnamylwasserstoffs und zeigt alle Eigenschaften desselben. Mit Kali behandelt, verwandelt sie sich unter Wasserstoffgasentwicklung in ein

Digitized by Google

zimmtsaures Salz; sie ist diejenige Substanz, welche durch ihre Oxydation die Zimmtsäure in dem Peru- und Tolubalsam bildet, die man zeithero fälschlich für Benzoesäure gehalten hatte. Die Balsame, welche wie die Benzoe Benzoesäure enthalten, sind auf dieselbe Weise gebildet wie die übrigen. Es ist immer das Cinnamein, welches den harzigen Theil erzeugt hat, denn man findet zuweilen davon in der Benzoe und die Benzoes. ist durch Oxydation einer dem Bittermandelöl isomerischen Substanz gebildet.

Peruvianischer Balsam (2. B. S. 504). Eine Harzseife entsteht, wenn man nach Richter (s. Journ. f. pr. Ch. 13. S. 161) 4 Th. Perubalsam mit 1 Th. Kalihydrat zusammenschüttelt (nicht zusammenreibt); löst man diese in 2–3 Theilen Wasser auf, so sondert sich nach einigen Stunden ein Öl ab, welches bei 2 Theilen Wasser oben schwimmt, bei 3 Th. Wasser zu Boden sinkt. Das Öl, anfänglich nach Harz riechend, wird durch Auflösen in Alkohol und langsames Verdunsten fast geruchlos, so daß es nur noch schwach wie Möhren riecht und schmeckt. Bei der Rectification scheint es eine theilweise Zerlegung zu erfahren und hinterläßt einen harten, harzigen Körper. Das destillirte Öl ist etwas dunkler gefärbt; wird es mit Kalilauge ruhig hingestellt, so nimmt es einen Bittermandelolgeruch an, welches mit undestillirtem Öl der Fall nicht ist. Schüttelt man 1 Theil des Öls bei 5° R. mit 2 Th. Alkohol von 76 PC. und läßt absetzen, so kann man das Öl in einen leicht- und schwerlöslichen Theil scheiden; letzterer gesteht bei wiederholter Behandlung zu einem krystallinischen Körper; diesen schwerlöslichen Theil nennt Richter Myroxylin, ersteren, den leichtlöslichen Theil, Myrospermin. Beide geben durch Behandlung mit Ätzkali eine Säure und ein Harz. Die alkalische Flüssigkeit, aus der sich das Perubalsamöl abgeschieden hat, enthält nun: Benzoesäure, Myroxylinsäure, 2 Harze, Myroxin und Perubalsamaroma. — Das Perubalsamaroma ist ein braunes Öl von Vanillegeruch und anfangs beißendem, später mildem Geschmack, welches durch Kali langsam in ein Harz verwandelt wird. — Das Myroxin krystallisirt in Nadeln, die durch Behandlung mit Kohle und Alkohol entfärbt werden können. Es löst sich in Vitriolöl mit dunkelrother Farbe auf.

Saccharum (2. B. S. 515). Der Rohrzucker erleidet wahrscheinlich bei der Weingährung zuerst eine Umänderung in Traubenzucker, bevor er in Kohlensäure und Alkohol zerfällt. Wird nämlich die Gährung unterbrochen, so findet sich der noch vorhandene Zucker größtentheils in Traubenzucker übergeführt.

Rohrzucker schmilzt bei 180° und verliert erst bei 200° Wasser, wobei er sich zersetzt. Erhitzt man ihn wenig über 180°, so wird er bräunlich, gibt etwas Wasser ab und zerfließt an der Luft. Erhitzt man auf 210–221, aber nicht höher, so bläht sich der Zucker auf, wird schnell dunkelbraun, gibt aber nur Wasserdämpfe, kein permanentes Gas ab; Spuren von Essigsäure und brenzlichem Öl sind in dem Wasser enthalten. Das endliche Produkt ist

Digitized by Google

eine glänzende, schwarze, in Wasser vollständig mit brauner Farbe lösliche, geschmacklose, der Gährung unfähige Masse, welche, da sie in Alkohol unlöslich ist, leicht von dem noch unzersetzten Zucker und einer zufällig gebildeten, bittern Substanz gereinigt werden kann. Peligot nennt diesen Stoff Caramel, ihn von dem sogenanntem Caromel, gebrannten Zucker (2. B. S. 520) unterscheidend, welcher ein Gemenge desselben mit Zucker ist. Der bei 180° getrocknete Caramel hat eine ganz constante Zusammensetzung, läßt sich aber, da er unschmelzbar ist, sehr schwer verbrennen. Er besteht aus 24 Kohlenst., 36 Wasserst. und 18 Sauerstoff. Erhitzt man Caramel noch höher, so wird wieder Wasser abgegeben; der Rückstand ist unlöslich, enthält aber noch Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnisse 2 : 1. Erst weiterhin tritt auch der Kohlenstoff mit in Wechselwirkung und nun erscheinen die brenzlichen und kohlenwasserstoffigen Produkte, welche man gewöhnlich als die Destillationsprodukte des Zuckers angibt, die aber fast stets die Endprodukte trockner Destillationen stickstofffreier Körper sind.

Krümelzucker (2. B. S. 524). Stärkzucker wird von Alkalien gebräunt, namentlich in der Hitze, selbst von Bleioxyd. Die Auflösung des Stärkzuckers löst viel Kalk-, Baryt- und Strontianerde auf; diese Lösungen färben sich aber mit der Zeit, selbst bei Ausschluß der Luft, gelb. Bleiben diese Lösungen einige Zeit stehen, so erzeugt sich darin eine neue Säure, die, im Vacuo getrocknet, eine gerbstoffähnliche, unkrystallinische, hygroskopische Masse gibt, die sehr sauer schmeckt und lösliche Salze darstellt. Wird die Reaktion durch Wärme unterstützt, so entstehen auch noch andere Produkte, namentlich eine der Japonsäure sehr ähnliche Säure, die sich aber leicht in Alkohol löst, was mit jener der Fall nicht ist. Dann entsteht gleichzeitig ein nicht flüchtiger Stoff, welcher Silbersalz in der Kälte auf so ausgezeichnete Weise reduzirt, wie kein anderer Körper. — Mit Vitriolöl gibt der Stärkzucker eine farblose Auflösung, in der eine saure Verbindung mit Stärkzucker und Schwefelsäure (Stärkzuckerschwefelsäure) enthalten ist. — Stärkzucker wird durch Hitze, wenn er sein Hydratwasser abgegeben hat, ebenfalls in Caramel verwandelt, nur daß dabei viel mehr Wasser entwickelt wird, also auch die Reaktion lebhafter ist.

Kürbißzucker (S. 551). Lüdersdorff hat über die Gewinnung von Zucker aus Kürbissen Versuche angestellt, welche bewiesen haben, daß an eine Benutzung derselben zur Zuckerfabrikation, wie schon der Geschmack dieser Früchte erwarten läßt, gar nicht zu denken sey. Sie lieferten keinen Zucker, sondern Salpeter.

Conserven (S. 534). Für starkwirkende Vegetabilien hat Foy eine neue Form, welche er trockne Conserven nennt, zur medizinischen Anwendung empfohlen. Man zerschneidet das frische Kraut, läßt es etwa 12 Stunden im Dunkeln zwischen Löschpapier liegen und reibt dann einen Theil davon mit 3 Theilen zerstoßenem weißem Zucker im Mörser möglichst vollkom-

Digitized by Google

men zusammen. Das Gemenge wird in geschwärzten Gläsern mit eingeriebenen Glasstöpseln aufbewahrt.

Sanguis (2. B. S. 551). Die Zusammensetzung des Bluts der Armvenen, welches man als den Typus des venösen Bluts in seinem einfachsten Zustande nehmen kann, weil das arterielle Blut der Hand kein Sekretionsorgan passirt, ehe es in die Armvene kommt, ist sehr complizirt. — Le Canu (d. chemische Studien über das menschliche Blut) hat 44 Stoffe aufgezählt, die von verschiedenen Chemikern im Blute aufgefunden worden sind; allein die Gegenwart dieser zahlreichen Bestandtheile des Bluts ist für alle nicht gleich erwiesen. Le Canu glaubt daher im normalen, venösen Blut nur folgende 26 als erwiesen anzusehen: 1.) Sauerstoff, 2.) Stickstoff, 3.) Kohlensäure, 4.) Eisen, 5.) Kochsalz, 6.) Digestivsalz, 7.) Salmiak, 8.) schwefelsaures Kali, 9.) kohlensaures Natrum, 10.) kohlens. Bittererde, 11.) kohlensaure Kalkerde, 12.) phosphors. Natrum, 13.) phosphors. Kalkerde, 14.) phosphorsaure Bittererde, 15.) milchsaures Natrum, 16.) die Natrumseife mit fixen, fetten Säuren, 17.) das Salz mit den verschiedenen fetten Säuren, 18.) die fette, phosphorhaltige, dem Gehirne analoge Materie, 19.) Cholesterin, 20.) Serolin, 21.) Fibrin, 22.) Eiweiß, 23.) rothe färbende Materie, 24.) gelbe färbende Materie, 25.) die extractive Materie, 26.) Wasser.

Den rothen Farbstoff des Bluts (S. 558), den Le Canu jetzt statt Globulin Hämatosin nennt, erhält man rein auf die Weise, daß man dem vom Faserstoff befreiten Blut tropfenweise Schwefelsäure zusetzt, bis das braun gefärbte Gemenge zu einer Masse geronnen ist. Diese wird jetzt in etwas Alkohol verbreitet und nun durch Leinwand ausgedrückt, wodurch alles im Blut enthaltene Wasser mitabfließt. Der braune Rückstand wird nun im zertheilten Zustande mit kochendem Alkohol behandelt, wobei man den letzten Antheilen Alkohol etwas Säure zugesetzt, bis sich derselbe nicht mehr färbt. Die alkoholischen Auszüge werden nach dem Erkalten von dem leichten, aus Eiweiß bestehenden Bodensatz abfiltrirt, mit Ammoniak übersättigt, von neuem filtrirt, um den größten Theil des gebildeten schwefelsauren Ammoniaks und noch etwas Weingeist abzuscheiden; endlich zur Trockne destillirt. Der Rückstand der Destillation, welcher den rothen Farbstoff noch mit salzigen und fettigen Materien verunreinigt enthält, wird nun nach und nach durch Wasser, Alkohol und Äther von allen in diesen drei Flüssigkeiten löslichen, fremden Stoffen befreit und wieder mit Alkohol, der etwa 5 PC. Salmiakgeist enthält, behandelt. Man filtrirt zum drittenmal, verdunstet die Auflösung und der neue, mit destillirtem Wasser gewaschene und hierauf getrocknete Rückstand stellt jetzt den reinen Farbstoff dar.

Das Hämatosin ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen. Wird diesen Flüssigkeiten aber ein Alkali zugesetzt, so erfolgt die Auflösung des Farbstoffs leicht mit blutrother Farbe. Alkohol, der leicht mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert ist, löst den Farbstoff auch leicht

Digitized by Google

auf, aber mit brauner Farbe, und wird erst blutroth beim Übersättigen der Säure. Aus der sauren, alkoholischen Lösung wird er durch Wasser völlig gefällt, nicht aber aus seiner Auflösung in ammoniakhaltigem Alkohol. — Mischt man seine saure, alkoholische Auflösung mit einer Auflösung des schwefelsauren Eiweißes in schwachem Alkohol, und setzt man ferner Säure zu, so präcipitirt sich beinahe aller Farbstoff mit dem Eiweiß als schön rothe Flocken, welche mit ammoniakalischem Alkohol nicht mehr entfärbt werden können. Die Substanz, die Le Canu früher unter dem Namen Globulin (S. 555) beschrieben hatte, ist eine Verbindung dieser Art. — Chlor, welches man auf in Wasser zertheiltes Hämatosin streichen läßt, zerstört es. Es fallen weiße Flocken nieder und in der Flüssigkeit geben Reagentien Eisen zu erkennen.

Aus mehreren sorgfältig angestellten Versuchen ging hervor, daß nebst Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff nur Eisen und kein anderer Stoff, namentlich nicht Phosphor und Schwefel, einen elementarischen Bestandtheil des auf obige Art dargestellten Hämatosins ausmacht. Es ist daher wohl kein Zweifel, daß die von Berzelius aufgestellte Meinung (S. 557), daß sich das Eisen im Hämatosin im metallischen Zustande befinde, die rationellste sey. Es ist hier mit dem Eisen der nämliche Fall als wie mit dem Phosphor im Gehirnfett, der ebenfalls ein Element desselben mitausmacht.

Das von Denis im Blut gefundene Osmazom, die Extractivstoffe von Berzelius, so wie die schleimig extractiven Stoffe Marcet's hält Le Canu für identisch. — Freie Ölsäure und Margarinsäure hat derselbe im eingetrockneten Serum nachgewiesen. — Die Blutkügelchen bestehen nach ihm aus einer Faserstoffhülle, welche Eiweiß und Farbstoff einschließt, er glaubt jedoch, daß im Serum gar kein Faserstoff gelöst sey. — Um die Blutkügelchen abzuscheiden, läßt L. das ausströmende Blut sogleich in eine zum Theil mit einer gesättigten Auflösung von Glaubersalz gefüllte Flasche treten und schüttelt die beiden Flüssigkeiten vorsichtig zusammen, um nicht die Kügelchen zu zerreißen. Das Gemeng wird einige Stunden an einem kühlen Ort stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit hat es sich in 2 Schichten getheilt, von denen die obere flüssig, entweder gar nicht oder nur schwach rosenroth gefärbt, die untere dick und blutroth ist und beim Umrühren eine Menge kleiner kuglicher Körperchen wahrnehmen läßt. — Beim Filtriren geht die Flüssigkeit, ein Gemenge von Serum und Salzlösung, schnell durch das Papier, die Kügelchen bleiben zurück, ein Magma bildend, dessen Farbe oben dem von arteriellem Blut, unten von geronnenem ähnlich ist. Dieses Magma verhält sich gegen die meisten Reagentien wie der gewöhnliche Blutkuchen. Mit siedendem schwefelsaurem Alkohol z. B. behandelt, trennt es sich in Eiweiß und Hämatosin.

Silicia (2. B. S. 585). Der Verbindung der Kiesel- und Kalkerde zum Mörtel ist bereits im 1. B. S. 469 gedacht worden. Pezold sieht die Einwirkung der Kalkerde auf den Sand bei der Anwendung beider Körper

Digitized by Google

zum Mörtel als eine rein chemische an. Bisher unterschied man nämlich immer zwischen Luftmörtel (mechanischem Mörtel) und dem hydraulischen oder Wassermörtel (chemischen Mörtel, s. am ang. Ort), glaubend, das Vorhandenseyn eines sogenannten Cäments (thonhaltige Substanz) sey durchaus nothwendig, wenn sich hydraulischer Mörtel oder, was dasselbe ist, wenn sich eine chemische Verbindung von Kalk und Kieselerde bilden solle; durch Pezold's Untersuchungen (Journ. d. Ch. 16. S. 91) fällt dieser Unterschied weg (wenigstens in der Theorie), indem es der allgemein angenommenen Definition von hydraulischem Mörtel zufolge keinen Luftmörtel geben kann, sobald in diesem die Bildung von kieselsaurem Kalk nachgewiesen ist. Die gewöhnliche Erklärungsweise der Wirkung des sogenannten Luftkalkes, daß das Kalkhydrat Kohlensäure anziehe, dadurch fest werde und die Sandkörner mit einander verbinde, reicht durchaus für die Fälle nicht aus, wo es gilt, die ungeheuere Festigkeit von Mauerwerk zu erklären, welches entweder sehr alt ist, oder welches an Orten aufgeführt wurde, wo die Kohlensäure nur sparsam Zugang hatte, wie z. B. bei den Grundmauern der Gebäude unter der Erde, woselbst nach langer Zeit immer noch ätzender Kalk in reichlicher Menge gefunden wird. Die Bildung von kohlensaurem Kalk im Mörtel macht, daß er schnell erhärtet, während die Bildung von kieselsaurem Kalk im Mörtel bewirkt, daß er langsam zu festem Stein wird, wobei nicht zu übersehen ist, daß selbst der Quarz derjenigen Steine, welche mittelst des Mörtels verbunden werden, von dem Kalk nach und nach angegriffen wird und somit eine chemische Verbindung der Mauersteine herstellt, die gewöhnlich schwerer durch Brechstange und Pulver überwunden kann, als der mechanische Zusammenhang der einzelnen Theilchen des Mauersteins selbst. Nicht die Alten bauten besser und fester, das Alter nur thut es.

Zur Anfertigung von künstlichen Rubinen (S. 596) verfährt man nach Böttger (Ann. d. Ph. 29. S. 85) am besten so, daß man frisches, gehörig ausgesüßtes, auf die gewöhnliche Weise aus dem Alaun dargestelltes Alaunerdehydrat in einem Uhrgläschen in einer Messerrücken dicken Lage ausbreitet und mit 1 oder 2 Tropfen neutraler oder saurer chromsaurer Kalilösung von mittelmäßiger Concentration befeuchtet, die Masse dann gleichförmig mittelst des Fingers durchknetet und dann das Ganze langsam auf einem gewöhnlichen Stubenofen trocken werden läßt, mit der Vorsicht, die beim Austrocknen der Masse entstehenden kleinen Risse mit Alaunerdehydrat stets wieder auszufüllen. Nachdem die Masse vollkommen trocken geworden, faßt man etwa ein Zoll langes Stück davon mit der Pincette und leitet die Flamme des Knallgasgebläses auf irgend einen Theil des Randes. Schon nach Verlauf von wenigen Minuten entstehen die schönsten Rubinkügelchen von mehreren Millimetern Durchmesser, die so hart sind, daß sie mit Leichtigkeit Glas, Quarz, Granaten und Topas deutlich ritzen und überdieß, je nachdem man mehr oder weniger chromsaures Kali anwendet, eine dunkel- oder hellrothe

Digitized by Google

Farbe, gerade wie die rohen natürlichen Rubine, beſitzen, von denen ſie wohl ſchwerlich zu unterſcheiden ſeyn dürften.

Stannum (2. B. S. 603). Zur Entdeckung des Arſeniks im Zinn eignet ſich die Marſh'ſche Methode ganz vortrefflich, wie auch ſchon S. 606 angegeben wurde. Stürnberg (ſ. Ann. d. Pharm. 29. S. 216) hat durch Verſuche ermittelt, daß die meiſten Zinnſorten mehr oder weniger arſenikhaltig ſind. Unter den vielen geprüften Sorten wurde nur ein Banka- und ein ächt engliſches Kornzinn arſenikfrei befunden. Selbſt im Stanniol und in der Verzinnung von Weißblech wurde Arſenik entdeckt. Die Prüfung iſt ganz einfach, man verfährt auf folgende Weiſe: Das Zinn wird als Raſpel zu etwa ½—1 Drachme in einem kleinen Gasentwicklungsapparat in concentrirter Salzſäure und mit Hülfe von Wärme aufgelöſt. Das ſich entwickelnde Waſſerſtoffgas, welches wegen des beigemengten Waſſer- und Salzſäuredampfs nicht wohl unmittelbar angezündet und verbrannt werden kann, wird in einer mit Waſſer gefüllten Röhre, die in einem gleich hohen Cylinder ſteht, aufgefangen. Die Röhre iſt oben mit einem kleinen Hahn, und dieſer mit einer kleinen Glasröhre mit einer Öffnung verſehen. Man kann auch den Hahn entbehren und ſtatt deſſen die Röhre in eine feine Spitze ausziehen, deren Öffnung man, während der Füllung des Rohrs mit Gas, mit dem Finger zuhält. Das beim Senken der Röhre ausſtrömende Gas wird angezündet und in die kleine Flamme eine kalte Porcellanfläche gehalten, auf der ſich dann bekanntlich das Arſen in Geſtalt ſchwarzer Metallſpiegel abſetzt.

Zinnoxydul (S. 607). Sandali hat zur Bereitung des Zinnoxyduls ein Verfahren angegeben (ſ. Erdm. Journ. 14. S. 254), das ſich wegen ſeiner ungemein ſchnellen Ausführung ſehr empfiehlt. Nach den Erfahrungen von Böttger (ſ. Ann. d. Ph. 29. S. 87) nimmt man etwa 4 Gewichtstheile Zinnchlorür und 7 Gewichtstheile kryſtalliſirtes kohlenſaures Natrum, reibt beide Salze in einem Porcellanmörſer innig zuſammen, die Maſſe, dabei eine rahmartige Conſiſtenz annehmend, wird immer dünnflüſſiger, entläßt fortwährend unter großer Kälteerzeugung und einem ſchwach kniſternden Geräuſch Kohlenſäure und erſcheint zuletzt ganz flüſſig. Sobald dieſer bald erfolgende Zeitpunkt eingetreten iſt, bringt man die flüſſige Maſſe in eine Abrauchſchale über die Flamme einer Spirituslampe, rührt ſie gehörig um und bringt ſie, ſobald ſie an allen Punkten eine ſchwärzlich blaue Farbe angenommen, auf ein Filter und wäſcht ſie ſo lange mit ſiedendem Waſſer aus, bis das Filtrat nicht mehr auf Kochſalz reagirt. Um es zu trocknen, hat man nur nöthig, es in eine andere Schale zu bringen und unter fortwährendem Umrühren über einer kleinen Alkohollampe vorſichtig bis auf etwa 50—60° R. zu erwärmen, bei welchem Wärmegrad es keine Zerſetzung erleidet.

Digitized by Google

Eine in England gebräuchliche, schön rothe Farbe zum Porcellanmalen besteht zum größten Theil aus Zinnoxyd. Sie kann dadurch nachgemacht werden, daß 100 Th. Zinnoxyd, 34 Th. Kreide, 1 bis 1½ Th. grünes Chromoxyd oder 3—4 Th. zweifach chromsaures Kali, 5 Th. Kieselerde und 1 Th. Alaunerde innig vermischt und 2—3 Stunden rothglühend erhalten werden. Die geglühte Masse wird mit Wasser, welches mit Salzsäure schwach sauer gemacht ist, ausgewaschen, wobei die schmutzige Farbe verschwindet und schön rosenroth wird. Es bilden sich bei diesem Prozeß nach Malaguti zinnsaure Salze von Kalkerde und Chromoxyd, wobei das letztere die Farbe liefert.

Das Chlorzinn (s. S. 611) ist in neuester Zeit als Arzneimittel angewendet worden. Das aus chemischen Fabriken bezogene Zinnsalz eignet sich aber zu diesem Gebrauch nicht, theils deßwegen, weil das von Fabrikanten verarbeitete Zinn Arsenik, Kupfer und andere Metalle enthält, womit das daraus dargestellte Zinnsalz verunreinigt seyn kann, und theils, weil dieses Salz sehr ungleich im Handel vorkommt; bald ist es ein Zinnchlorür-Chlorid (oder wie es scheint, eine Verbindung von Zinnchlorür mit Oxyd und Salzsäure), bald enthält es zugleich Kochsalz und bald Salmiak, oder vielmehr das Präparat ist ein Doppelsalz, weil die Fabrikanten das Königswasser zur Bereitung des Zinnsalzes entweder mittelst Kochsalz oder mittelst Salmiak durch Auflösung in Scheidewasser darstellen; je nachdem nun mehr oder weniger Kochsalz oder Salmiak gewonnen wird, fällt auch das damit erzeugte Doppelsalz verschieden aus. — Allein eben so wenig ist das wasserfreie Zinnchlorid (S. 913) anwendbar, weil das Arsen mit in das Destillat übergeht, auch die flüssige Form bei einem so ätzenden Salz bei der arzneilichen Anwendung seine Schwierigkeit haben würde. — Das durch Auflösung des Zinns in Königswasser u. s. w. dargestellte krystallisirte Zinnchlorid ist zwar rein, wenn es aus reinem Metalle bereitet wird, hat aber die unangenehme Eigenschaft, sehr hygroskopisch zu seyn. — Buchner (Rep. 14. S. 1) hat daher vorgeschlagen, die Fähigkeit des Zinnchlorürs, sich mit den alkalischen Chlormetallen zu verbinden, wie beim Goldchlorid zu benutzen und eine solche Doppelverbindung als Arzneimittel anzuwenden. Nach den Versuchen von Wittstein eignet sich das Chlorkalium hiezu am besten. Man löste Zinn in Königswasser (1 Th. Salpeters. von 1,20 und 3 Th. Salzs. von 1,15) in der Wärme auf. Der dritte Theil dieser Auflösung wurde mit 50 Gran Chlorkalium versetzt und das Ganze in gelinder Wärme, die den Siedpunkt des Wassers nicht überstieg, abgeraucht. Das Gewicht des eingetrockneten Salzes betrug 140 Gran; es hielt sich an der Luft ziemlich gut und erst nach 8 Tagen waren Spuren eingesogener Feuchtigkeit an demselben zu bemerken. Löst man das Salz wieder in heißem Wasser und befördert es zur Krystallisation, so erhält man es in Octaedern krystallisirt, welche an der Luft ganz trocken bleiben. In der Hitze verknistern die Krystalle, ein Theil des Zinnchlorids entweicht, während der andere bei dem Chlorkalium zurückbleibt. — Das mit Kochsalz und der obigen Zinnchloridauflösung bereitete und zur Trockne verdunstete Doppelsalz war schon am folgenden Tage zu einem Brei

Digitized by Google

zerfloſſen. Die daraus darzuſtellenden Kryſtalle ſind cubiſch, enthalten kein Kryſtallwaſſer, werden an der Luft feucht, ohne aber zu zerfließen. In der Hitze verkniſtern ſie wie das Doppelſalz mit Chlorkalium. — Mit Chlorammonium gibt das Zinnchlorid kleine waſſerhelle Kryſtalle, welche an der Luft zwar etwas Feuchtigkeit anziehen, aber nicht zerfließen. Das zur Trockne abgerauchte Salz zerfließt aber ſchon nach einigen Tagen zu einem Brei. Wird dieſes Doppelſalz in einem Kolben erhitzt, ſo entweicht ein Theil Zinnchlorid in weißen, erſtickenden Dämpfen, während ſich das übrige Salz im obern Theil des Kolbens als weiße Blättchen anlegt, welche unaufhörlich auf den Boden deſſelben zurückfallen und wieder ſublimiren.

Die Reindarſtellung der Doppelſalze mit Chlorkalium und Chlornatrium gelang auf die Weiſe, daß man Zinn mit Salpeterſäure behandelte, den Niederſchlag auswuſch und trocknete, und 20 Gran dieſes nunmehr reinen Zinnoxyds mit gleichen Atomen Kalihydrat = 15 oder Natrumhydrat = 10¼ Gr. in einem ſilbernen Tiegel gelinde glühte. Die zuſammengebackene Maſſe löſte ſich in heißer Salzſäure vollkommen auf; die Auflöſung kann dann zur Trockne oder Kryſtalliſation befördert werden.

Schwefelzinn (2. B. S. 615). Wenn man einer Auflöſung von ſchwefliger Säure, die man mit einer ziemlichen Quantität Salzſäure vermiſcht hat, eine kleine Menge einer Auflöſung von Zinnchlorür hinzufügt, ſo trübt ſich die anfangs völlig klare Flüſſigkeit nach kürzerer oder längerer Zeit und nimmt dabei anfangs eine ſchwefelgelbe Farbe an, welche ſich jedoch bald in eine mehr dunkelgelbe umwandelt. Dieſe Wirkung des Zinnchlorürs erfolgt jedoch beinahe augenblicklich, wenn man die gemiſchten Flüſſigkeiten etwas erwärmt, wo alsdann der Geruch der ſchwefligen Säure ſogleich verſchwindet. Dieſer gelbe Niederſchlag iſt nach Hering (Ann. d. Ph. 29. S. 90) kein Gemenge von Zinnoxyd und Schwefel, ſondern muß als eine Schwefelungsſtufe des Zinns angeſehen werden, indem bei Einwirkung von Zinnchlorür auf ſchweflige Säure auf der einen Seite Fällung von Zinnſulphid und auf der andern Bildung von Zinnchlorid erfolgt.

Strychnium (2. B. S. 618). Auſſer dem ſalpeterſauren Strychnin (S. 622) ſind noch einige andere Strychninſalze in arzneiliche Anwendung gekommen, nämlich: 1.) Strychnium aceticum, durch Auflöſen von Strychnin in concentrirtem Eſſig und Verdunſten der filtrirten Auflöſung bei gelinder Wärme bereitet. Es kryſtalliſirt ſchwierig in weißen, ſeidenartig glänzenden Nadeln, iſt in Waſſer und Alkohol ſehr leicht löslich. 2.) Strychnium jodicum, durch Behandlung der Jodſäure (1. B. S. 855) mit Strychnin im Überſchuß erhalten, oder auf die Weiſe, daß man 1 Drachme Strychnin in einer Unze heißen Waſſers verbreitet, tropfenweiſe verdünnte Schwefelſäure zuſetzt, hierauf die Auflöſung zum Sieden erhitzt und derſelben eine ebenfalls ſiedendheiße Auflöſung von 50 Granen jodſauren Natrums in einer Unze Waſſer zuſetzt. Beim Erkalten der Flüſſigkeit ſcheidet ſich der größte Antheils des jodſauren Strychnins in Kryſtallen aus; den Reſt ge-

Digitized by Google

winnt man durch Verdunſten der Mutterlauge zur Trockne, Behandlung des Rückſtandes mit Alkohol, Filtriren und Kryſtalliſiren. Man ſammelt das Salz auf Fließpapier und trocknet es vorſichtig. — Das jodſaure Strychnin bildet abgeplattete, perlmutterglänzende Nadeln, löſt ſich ſchwierig in kaltem Waſſer, leichter in Alkohol und enthält nahe 59 Procente Strychnin. In einer Glasröhre erhitzt, detonirt es ſchwach, ſetzt Kohle ab und entwickelt Jod. — 3.) **Strychnium sulphuricum**, man neutraliſirt verdünnte Schwefelſäure mit Strychnin und verdunſtet die filtrirte Auflöſung in gelinder Wärme zur Trockne. Es bildet kleine durchſcheinende Würfel, welche nahe 86 Proc. Strychnin enthalten.

Jod und Strychnin verbinden ſich nach **Pelletier** (Arch. d. Pharm. 13. S. 40) mit einander durchs Zuſammenreiben zu einer bräunlichrothen Maſſe, welche ſich in kochendem Alkohol auflöſt und woraus ſich beim Erkalten **Jodſtrychnin** in glänzenden, gelben, dem Muſivgold ähnlichen Blättern abſetzt. Durch Verdunſten der Flüſſigkeit wird noch mehr von dieſer Verbindung erhalten, bis ſich zuletzt jodwaſſerſtofffaures Strychnin in weißen nadelförmigen Kryſtallen ausſcheidet. — **Jodwaſſerſtofffaures Strychnin** wird erhalten entweder durch direkte Verbindung der Säure mit dem Strychnin, oder durch Zerſetzung eines löslichen Strychninſalzes durch Jodkalium. Es löſt ſich leichter in Alkohol als in Waſſer und hat einen ſehr bittern Geſchmack.

Chlor erzeugt durch Einwirkung auf in Waſſer zertheiltes Strychnin eine weiße flockige Materie, welcher **Pelletier** den Namen **Chlorſtrychnin** ertheilt hat; ſie wird rein erhalten, wenn man ſie erſt mit kaltem, und hierauf mit heißem Waſſer auswäſcht. Sie wird beim Trocknen graulich, iſt in Waſſer kaum löslich, in Alkohol leicht löslich und kryſtalliſirt daraus in ſehr feinen Nadeln.

Das Verhalten des Chlors gegen Strychnin gibt ein gutes Unterſcheidungs- und Erkennungsmittel für letzteres ab. So wie eine Blaſe Chlorgas durch eine Auflöſung von Strychnin dringt, entſteht eine weiße Wolke, die in der Flüſſigkeit ſich verbreitet. Nur das Eiweiß und Gelatin bieten unter den organiſchen Subſtanzen ähnliche Erſcheinungen dar, aber der durch Strychnin gebildete Niederſchlag iſt in Alkohol und Äther löslich, während die durch Chlor in einer Auflöſung von Eiweiß oder Gelatin hervorgebrachten in Alkohol und in Äther unlöslich ſind. Wenn alſo das Strychnin auch in einer eiweißhaltigen Flüſſigkeit durch das Chlor niedergeſchlagen worden wäre, ſo würde man daſſelbe durch Alkohol aus dem Niederſchlag abſcheiden können.

Das Gift, womit die Bewohner des indiſchen Archipels ihre Pfeile vergiften, kommt von 2 verſchiedenen Pflanzen, nämlich von **Strychnos Tieuté** und **Antiaris Toxicaria**. Allein die aus dem Saft dieſer beiden Pflanzen dargeſtellten Präparate haben eine ganz verſchiedene Beſchaffenheit, da das **Upas Tieuté** Strychnin enthält, während in dem **Upas Antiar** ein anderes wirkſames Princip ſich vorfindet. Dieſes letztere iſt ein eigenthümlicher, ſtick-

Digitized by Google

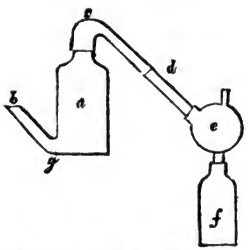
stofffreier, neutraler, wenig löslicher Stoff, dessen Wirksamkeit zwar nicht vergrößert, aber beschleunigt wird durch solche Körper, welche ihn löslich machen oder in Wasser vertheilen können. Mulder (Ann. d. Pharm. 28 S. 304) stellte denselben isolirt dar aus dem Saft von Antiaris toxicaria, der von letzterem auf der Insel Java gesammelt, und mit Alkohol versetzt war, um ihn gegen Gährung zu schützen. Der Saft wurde zur Trockne verdampft und so lange mit kochendem Alkohol behandelt, bis das Filtrat beim Erkalten keine weiße Flocken mehr absetzte. Die erkaltete alkoholische Lösung lieferte beim Verdampfen einen Rückstand, der sich in Wasser auflöste, aus welcher Auflösung beim wiederholten Verdampfen der Giftstoff, welcher den Namen Antiarin erhielt, in kleinen Krystallen anschoß, die durch einmaliges Umkrystalliſiren rein erhalten werden. Das Antiarin ist geruchlos, schwerer als Wasser; löslich in 251 Th. Wasser, 70 Th. Alkohol und in 27,4 Th. Wasser von 100°. Es ist unveränderlich an der Luft, löslich in verdünnten Säuren. Vitriolöl färbt es bei gewöhnlicher Temperatur braun; Salpeter- und Salzsäure lösen es scheinbar ohne Zersetzung auf; eben so Ammoniak und Ätzkali. Das Antiarin erleidet an der Luft keine Veränderung; es ist zusammengesetzt aus 14 At. Kohlenst., 20 At. Wasserst. und 5 At. Sauerstoff.

Sulphur (2. B. S. 629). Fritzsche (Poggend. Ann. XXII. 453) hat gezeigt, daß der Schwefel in den Schwefelblumen keine Krystalle bildet, sondern ein Gewebe von Kügelchen ist, deren Durchmesser $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{100}$ Linie beträgt. Auch der auf nassem Wege gefällte Schwefel ist in dem Zustand der Schwefelblumen.

Die Verunreinigung des Schwefels mit Selen (2. B. S. 633) läßt sich nach Ebelmen entdecken, wenn man die verdächtigen Schwefelblumen in einem Überschuß von Manganhyperoxyd erhitzt und die gasförmigen Produkte in Wasser auffammelt. Schüttelt man dann das Wasser mit Manganhyperoxyd, so wird es geruchlos, wenn es nur schweflige Säure enthielt, bei Gegenwart von Selen behält es aber einen starken Rettiggeruch.

Schwefelkohlenstoff. Der von Mulder (S. 641) angegebene Apparat zur Bereitung des Schwefelkohlenstoffs entspricht, wie Wittstein (B. Rep. 16 S. 62) gefunden hat, dem Zwecke nicht, weil durch Metalle, welche sich durch so vorzügliche Affinität zum Schwefel auszeichnen, wie Kupfer und Eisen, der Schwefelkohlenstoff in der Hitze zersetzt wird, woraus sich ergibt, daß das eiserne Gefäß inwendig wie auswendig mit einem Lehmüberzug versehen seyn müßte, und daß man statt der kupfernen eine irdene Röhre nehmen sollte. Schröder hat daher einen andern Apparat angegeben (B. Repert. d. Pharm. 15 S. 375), mit welchem man täglich 14—15 Pfund Schwefelkohlenstoff soll darstellen können. Dieser Apparat hat folgende Einrichtung:

Digitized by Google



a ist ein Gefäß von Thon oder von Graphitmasse, welches unten mit einer schief aufwärts gehenden thönernen Röhre versehen ist, und bei g dick mit Thon umlegt und verschmiert wird. Dieses Gefäß füllt man mit Kohlenstücken und stellt es auf den Rost des Windofens. Auf dasselbe wird ein thönener Helm c gesetzt, dessen Rohr durch eine eiserne Röhre d verlängert wird, die durch ein Kühlgefäß e geht und in eine mit Wasser gefüllte Vorlage f mündet, worin sich der erzeugte Schwefelalkohol sammelt. Die Röhre b, welche durch die Wandung des Windofens herausragt, dient zum allmähligen Eintragen des Schwefels, nachdem die Kohle in a zum Glühen erhitzt ist, und wird inzwischen mit einem Thonstöpsel verschlossen. Um den erhaltenen Schwefelkohlenstoff von einem harzigen Stoff zu befreien, schüttelt man ihn vor der Rektifikation mit Äther.

Schwefelmetalle (S. 648). Verhalten derselben gegen Chlor (s. Ann. d. Ph. 27, 182). Mehrere flüchtige Chlormetalle sind vermögend, sich mit einem der schwefligen Säure analogen Schwefelchloride zu Doppeltverbindungen zu vereinigen, die durch oft erneuertes Erhitzen in Chlor, Chlorschwefel und Chlormetall zerfallen. Die merkwürdigste Verbindung dieser Art ist das **Schwefelchlorid-Zinnchlorid**, welches man durch Behandlung von Schwefelzinn im Mar. mit Chlorgas herstellen kann. Die Krystalle stoßen an der Luft einen weißen Dampf aus, und zerfließen. In Wasser scheiden sie Schwefel ab, und entbinden nach und nach schwefligs. Geruch. Bei Behandlung der wässerigen Lösung mit Schwefelwasserst. entsteht Zinnsulfid und Schwefels. Die Verbindung enthält somit Zinnchlorid. Weitere Versuche zeigen in der Lösung Salzsäure, Schwefelsäure und unterschweflige Säure an, als Resultate der Zersetzung des Schwefelchlorids. — Die Verbindung besteht aus 1 Zinnchlorid und 2 Chlorschwefel. — Übrigens entsteht bei Einwirkung von Chlor auf Schwefel wahrscheinlich stets Schwefelchlorid (1 At. Schwefel 4 At. Chlor).

Tannin (2. B. S. 650). **Hühnefeld** (J. f. pr. Ch. 16 S. 359) hat über das Verhalten oxydirender und desoxydirender Substanzen zum

Digitized by Google

Gerbstoff Versuche angestellt, aus welchen hervorgeht, daß jene Stoffe entweder gar keinen oder einen sehr zerstörenden Einfluß sowohl auf den Gerbstoff als auf die Gallusäure ausüben.

Nach Berzelius gibt der durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit Gerbsäure erhaltene Niederschlag beim Kochen mit Wasser bleifreie Gerbsäure an letzteres ab, während eine Verbindung zurückbleibt, welche in 100 Th. 34, 21 p. c. Bleioxyd enthält.

Tinct. Rhei aquos. (2. B. S. 675). Nach Oſiander (Jahrb. f. pr. Ch. 201) hält sich die alkalische Tinktur unverändert, wenn man sie 8 Tage lang angesetzt läßt und dann erst abseiht und preßt. Märklin stellt diese Tinktur mit Vortheil auch durch Behandlung der mit Potasche gemengten Rhabarber im Verdrängungstrichter mit heißem Wasser dar.

Unguenta (2. B. S. 679). Das Gelbwerden der mit Schweinefett bereiteten Bleisalbe rührt nach Müller (Arch. d. Ph. 15 S. 190) allein von der Qualität des Fetts her, und nicht vom Bleiessig. Bekannt ist es, daß das Schweinefett, dem Lichte und der Luft ausgesetzt, leicht gelb und ranzig wird, indem es Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und wahrscheinlich eine eigenthümliche Säure bildet, welche mit dem Bleiessig eine gefärbte Verbindung eingeht. Freidank (pharm. Centr. Bl. 1838 S. 799) will den Grund der Färbung in einem Eisengehalt des Wassers finden und glaubt, daß die Erzielung einer weißen Bleisalbe einzig in der Anwendung von destillirtem Wasser zu suchen ist.

Ureum (2. B. S. 684). Cap und Henry (Journ. d. Ch. 1839 Mars p. 133) haben milchsauren Harnstoff im Urin nachgewiesen. Wenn man Urin durch Abdampfen concentrirt, die sich absetzenden Salze durch Filtriren entfernt und die braune, sehr saure Mutterlauge mit Alkohol versetzt, so scheidet sich der milchsaure Harnstoff in kleinen Krystallkörnern aus. Reinigt man das Salz durch Kohle, und behandelt man dasselbe mit Zinkoxydhydrat und Alkohol, so erhält man einestheils unlösliches milchs. Zinkoxyd, auf der andern Seite eine Lösung von ganz reinem Harnstoff. Im Urin ist das Salz stets mit etwas freier Milchsäure und Phosphorsäue verbunden. Indessen ist der Harnstoff im Urin nur beim Menschen und vielleicht den Fleischfressern überhaupt an Milchsäure gebunden. Bei den Wiederkäuern ist er mit Hippursäure, bei den Vögeln und Reptilien mit Harnsäure in Verbindung. — Reibt man Riesenschlangenexcremente mit reinem Baryt und etwas dest. Wasser zusammen, läßt das Gemenge etwas trocknen und behandelt es dann mit Alkohol von 40°, so nimmt der Alkohol Harnstoff auf, wie das Verhalten zu Salpeters. beweist. — Bei ganz gleicher Behandlung des trocknen Urins von Tauben und Zeisigen erhält man ebenfalls eine alkoholische Flüssigkeit, welche,

Digitized by Google

durch Kohlenſ. von Baryt befreit und deſtillirt, einen weißgelblichen Rückſtand gibt, der durch Salpeterſäure in ſalpeterſ. Harnſtoff verwandelt wird. Man kann hier harnſauren Harnſtoff annehmen. — Die künſtliche Darſtellung des milchſauren Harnſtoffs iſt ſowohl direct als auf dem Wege doppelter Zerſetzung möglich; im erſtern Fall iſt es nöthig, ganz reine Milchſäure zu haben, im letztern ſind reine milchſaure Salze und reine Harnſtoffverbindungen nöthig.

Harnſäure (2. Bd. S. 694) ſtellt Fritſche dar durch Löſung von Schlangen-Excrementen in Vitriolöl, allmähliges Verſetzen der Löſung mit wenig Waſſer und Auswaſchen der ausgeſchiedenen Harnſäure mit größeren Mengen von Waſſer. — Man erhält die Harnſäure nach Fritzſche (pharm. C. B. 1839. S. 206) auch aus den Taubenexcrementen, wenn man dieſe mit Boraxlöſung auszieht und die Löſung durch Salzſäure fällt. Sie iſt in dieſem Zuſtande mit 4 At. Waſſer verbunden, welches ſie aber ſchon bei gewöhnlicher Temperatur abgibt und dann ein trübes Anſehen erhält.

Die Harnſäure iſt in neueſter Zeit der Gegenſtand einer Reihe von Unterſuchungen geweſen, welche Liebig und Wöhler (ſ. Ann. d. Pharm. 26 S. 242) in der Abſicht unternommen haben, um über die Art, wie die Elemente darin vereinigt ſind, über ihre Zerſetzungsverhältniſſe und den Zuſammenhang zwiſchen ihrer phyſiologiſchen Bedeutung und chemiſchen Natur nähern Aufſchluß zu erhalten. — Wie bereits S. 695 erwähnt wurde, entſteht bei der trocknen Deſtillation der Harnſäure eine bedeutende Menge von Cyanurſäure und Harnſtoff. Beide werden ſublimirt erhalten, obgleich ſie nicht flüchtig ſind, woraus hervorgeht, daß ſie nicht direkte Zerſetzungsprodukte, ſondern regenerirte Verbindungen ſind. Der Harnſtoff kann, durch Einwirkung der höhern Temperatur auf Cyanurſäure, aus dieſer und Ammoniak entſtanden ſeyn; die Cyanurſäure kann ſich aber urſprünglich durch Zerſetzung von Harnſtoff gebildet haben. Man könnte alſo annehmen, die Harnſäure wäre eine Harnſtoffverbindung, deren Harnſtoff ſich bei einer gewiſſen Temperatur in Cyanurſäure und Ammoniak verwandelte, welche, wenn bei weiterer Temperaturerhöhung erſtere in waſſerhaltige Cyanſäure metamorphoſirt wird, zuſammen Harnſtoff regenerirten.

Über das Verhalten der Harnſäure zu Bleioxyd und über die dabei entſtehenden Produkte iſt ebenfalls S. 696 das Nöthige erwähnt worden. Was das Verhalten der Harnſäure zu Salpeterſäure betrifft, ſo wechſeln die dabei entſtehenden Produkte mit der Temperatur und der Concentration der Säure. Bei Anwendung von ſehr verdünnter Säure ſind ſie ſehr mannigfaltig; wendet man, unter nicht zu ſtarker Erhitzung, bloß Salpeterſäure von 1,5 ſp. G. an, ſo entſteht blos Alloxan in Form eines weißen Kryſtallpulvers, das in Waſſer löslich iſt, und aus der Löſung kryſtalliſirt. Die Kryſtalle färben ſich beim Erwärmen purpurroth. Das Alloxan reagirt zwar ſauer, iſt aber nicht ſalzfähig, obwohl Brugnatelli es erythriſche Säure genannt hatte. Es iſt aus 8 Waſſerſt., 8 Kohlenſt., 4 Stickſt. und 10 Sauerſt. zuſammengeſetzt. Seine Bildung erklärt ſich da-

Digitized by Google

durch, daß 2 At. Sauerst. zu der Harnsäure getreten sind, aus welcher Harnstoff und ein Körper aus 8 Kohlenst., 4 Stickst. und 4 Sauerst. frei geworden ist, welcher mit 2 Sauerst. und 4 Wasser Alloxan bildet. Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure entsteht Alloxantin in kleinen, harten Krystallen, die, ohne eine Säure zu seyn, Lakmus röthen und sich in ammoniakhaltiger Luft purpurroth färben. Es ist aus 8 Kohlenst., 4 Stickst., 10 Wasserst. und 10 Sauerst. zusammengesetzt, folglich vom Alloxan nur durch ein plus von 2 Wasserst. verschieden. Dieser Körper und Alloxan stehen in so naher Beziehung, daß letzteres mit reduzirenden Stoffen in ersteres, und umgekehrt Alloxantin in Alloxan umgewandelt werden kann. — Durch Einwirkung der schwefligen Säure auf eine Auflösung von Alloxan entsteht Thionursäure, die man als schönes, in dünnen, glänzenden Blättchen krystallisirtes Ammoniaksalz erhält, wenn man die im Überschuß mit schwefliger Säure versetzte Alloxanlösung mit Ammoniak sättigt, zum Sieden erhitzt und dann erkalten läßt. Die Säure selbst ist farblos, krystallinisch, luftbeständig und enthält die Elemente der Schwefelsäure in ihrer Zusammensetzung, jedoch so, daß diese sich durch gewöhnliche Reagentien nicht nachweisen läßt. Sie besteht aus 8 Kohlenst., 6 Stickst., 10 Wasserst., 6 Sauerstoff + 2 Schwefelsäure; beim Kochen der wässerigen Säure zerfällt diese in Schwefelsäure und Uramil, welches in atlasglänzenden Blättchen sich ausscheidet. Es ist Thionursäure minus 2 At. Schwefelsäure. — Alloxan wird durch Schwefelwasserstoff zu Alloxantin, welches bei weiterer Behandlung mit Schwefelwasserst. in der Hitze Schwefel absetzt und durch Sättigung mit kohlens. Ammoniak dialursaures Ammoniak in Form eines weißen, krystl. Pulvers absetzt. Die darin enthaltene Säure, Dialursäure, konnte nicht unzersetzt isolirt werden. Sie besteht aus 8 Kohlenst., 4 Stickst., 8 Wasserst. und 8 Sauerst., d. h. Alloxan — 2 Sauerstoff oder Alloxantin — 1 Sauerstoff und 1 Wasser.

In allen bisher beschriebenen Verbindungen läßt sich der in der Harnsäure als mit Harnstoff verbunden zu denkende, hypothetische Körper (8 Kohlenst., 4 Stickst., 4 Sauerstoff), Uril (nicht zu verwechseln mit Morin's hypothetischem Uril 2. B. S. 686) von den Verfassern genannt, als constant verfolgen, wie gezeigt werden soll. Alloxan kann man ansehen als aus Uril + 2 Sauerstoff + 4 Wasser bestehend. Durch Reduktion verliert es die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs und wird, indem es 1 Wasseratom mehr dafür aufnimmt, zu Alloxantin. — Durch Schwefelwasserstoff verliert Alloxantin allen neu aufgenommenen Sauerstoff und wird zu Dialursäure = 8 Kohlenst., 4 Stickst., 4 Sauerst. + 4 Sauerst., 8 Wasserst. Die Thionursäure enthält als Hydrat die Elemente von Alloxan, Ammoniak und schwefliger Säure — Uramil ist = Uril + Ammoniak und Wasser. — Parabansäure entsteht, wenn man Harnsäure in 8 Theilen mäßig concentrirter Salpetersäure warm auflöst und abdampft. Sie bildet 6seitige, dünne Prismen, schmeckt sauer, der Kleesäure ähnlich, und sublimirt sich in der Wärme unter theilweiser Entwicklung von Blausäure. Sie besteht aus

Digitized by Google

6 Kohlenſt., 4 Stickſt., 4 Waſſerſt., 6 Sauerſt.; im waſſerfreien Zuſtande, wie ſie in dem Silberſalz enthalten iſt, ſcheint ſie ganz waſſerfrei zu ſeyn. — Die Parabanſäure wird durch Kochen in Waſſer oder mit andern Säuren nicht verändert. Mit löslichen Baſen aber zerſetzt ſie ſich beim gelindeſten Erwärmen und es entſteht Oxalurſäure, die im waſſerhaltenden Zuſtande aus 6 Kohlenſtoff, 4 Stickſt., 8 Waſſerſt., 8 Sauerſt. beſteht. Durch langes Kochen mit Waſſer zerfällt ſie in oxals. Harnſtoff und Oxalſäure. — Alloran wird durch Behandlung mit Barytwaſſer unter Mitwirkung von Wärme zu Alloranſäure, die ſehr ſauer iſt, kryſtalliſirt und aus 8 Kohlenſt., 4 Waſſerſt., 4 Stickſt., 8 Sauerſt. + 2 Waſſer beſteht. Bei Verbindung mit Baſen treten von letztern 2 At. an die Stelle des Waſſers. — Beim Kochen einer geſättigten Auflöſung von alloranſ. Baryt entſteht meſoxalſaurer Baryt. Die freie Säure iſt ſtark ſauer und kryſtalliſirbar; das Bleiſalz iſt aus 3 At. Kohlenſt., 4 At. Sauerſtoff und 2 At. Bleioxyd zuſammengeſetzt. Die Saure enthält demnach keinen Waſſerſtoff. — Eine Miſchung von Ammoniak und Alloran wird in der Wärme gelb und erſtarrt beim Erkalten zu gallertartigem, mykomelinſ. Ammoniak, aus welchem durch Schwefelſäure die Mykomelinſäure als gelbliche Gallerte ſich ausſcheidet. Sie iſt zuſammengeſetzt aus 8 Kohlenſt., 8 Stickſt., 10 Waſſerſt., 5 Sauerſt. — Aus Uramil bildet ſich beim anhaltenden Erhitzen mit verdünnter Schwefelſäure Uramilſäure, die aus der Flüſſigkeit nach dem Verdampfen in durchſichtigen, farbloſen, harten, 4ſeitigen Prismen kryſtalliſirt. Sie beſteht aus 16 Kohlenſt., 10 Stickſt., 20 Waſſerſt., 15 Sauerſt, oder aus Uramil minus 1 At. Ammoniak und plus 3 At. Waſſer. — Murerid nennen Liebig und Wöhler Prout's purpurſaures Ammoniak (2. B. S. 697), welches gebildet wird, wenn man 1 Th. Harnſäure mit 32 Th. Waſſer kocht, und der Auflöſung allmählig Salpeterſ. von 1,425, die zuvor mit ihrem doppelten Gew. Waſſers verdünnt worden iſt, zuſetzt und die Flüſſigkeit mit Ammoniak ſättigt. Die Bildung dieſes Körpers direct aus Harnſäure iſt ſehr unſicher und hängt von der Einwirkung von Ammoniak auf gleichzeitig vorhandenes Alloran und Allorantin, bei Überſchuß des erſteren ab. Das Murerid bildet kleine, höchſtens 3—4 Linien lange, 4ſeitige Prismen, wovon 2 Flächen, wie die Flügeldecken der Goldkäfer, metalliſch grünes Licht reflectiren, während die beiden andern Flächen eine Einmiſchung von Braun zeigen. Gegen das Licht gehalten ſind ſie durchſichtig granatroth, ſie löſen ſich ſchwer in kaltem, leichter — mit purpurrother Farbe — in heißem Waſſer, nicht in Äther und Alkohol, wohl aber mit herrlichem Blau in Ätzkalilauge auf. In kryſtalliſirtem Zuſtande iſt es zuſammengeſetzt aus 12 Kohlenſt., 10 Stickſt., 12 Waſſerſt, 8 Sauerſt. Löſt man es in kochendem Waſſer und fügt Salzſäure hinzu, ſo erhält man gelbliche oder röthliche, perlglänzende Blättchen von Mureran, Prout's Purpurſäure (2. B. S. 697), die ſich in ammoniakhaltiger Luft röthen und ſich weder in Waſſer noch in verdünnter Säure, wohl aber in Vitriolöl, ſo wie in Alkalien auflöſen. Das Mureran beſteht aus 6 Kohlenſt., 4 Stickſt., 8 Waſſerſt., 5 Sauerſt.

Digitized by Google

Durch Einwirkung von Säuren und Alkalien auf die genannten Stoffe erleiden solche noch einige andere Zersetzungsweisen, die in der Original-Abhandlung nachzulesen sind. Im Ganzen ist die Einwirkung der Salpetersäure auf die Harnsäure folgende: Erst bildet sich Stickstoff, Kohlensäure, salpeters. Ammoniak, Alloxantin und Harnstoff neben freier Salpetersäure; beim weiteren Erwärmen oxydirt sich das Alloxantin unter Aufnahme von Sauerstoff aus der freien Salpeters. zu Alloxan, wovon ein Theil sich wieder in Kohlensäure und Parabansäure, ein anderer in Oxalursäure, und durch diese hindurch in Kleesäure und Harnstoff verwandelt. — Bei Neutralisation mit Ammoniak entsteht, wenn Alloxantin vorherrscht, Uramil, welches sich theilweise in Murexid umwandelt. Herrscht Alloxan vor, so entsteht theils Murexid, theils mykomelins. Ammoniak. Die Parabans. wird zu Oxalursäure, und beim Abdampfen entsteht oxalursaures, klees., salpetersaures Ammoniak und Harnstoff. — Wird die Lösung für sich abgedampft, so wird sie neutral, zuletzt entbindet sich Ammoniak, durch Reduktion der Salpetersäure von Seite des Alloxan entsteht salpetrige Säure, Kohlensäure wird frei, die salpetrige Säure und der vorhandene Harnstoff geben Stickgas und kohlens. Ammoniak, und dieses letztere neutralisirt endlich die Salpetersäure gänzlich.

Urorin stellte Fritsche (Journ. f. pr. Ch. 14. 237) dadurch dar, daß er einen Theil Harnsäure mit 2 Theilen Wasser anrührte, das Gemenge bis zum Kochen erhitzte, und unter fortwährendem Kochen so lange tropfenweise conc. Salpetersäure zusetzte, bis nur noch wenig Harnsäure ungelöst war. Das Kochen wurde noch eine kurze Zeit fortgesetzt, dann die Flüssigkeit filtrirt, aus welcher sich beim ruhigen Stehen Krystalle ablagerten. Diese Krystalle sind farblos, luftbeständig an trockner Luft, an feuchter ammoniakalischer Luft aber beschlagen sie sich mit Purpuramid (Murexid), lösen sich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser, und werden schon durch anhaltendes Kochen mit Wasser zersetzt. Setzt man zu der Auflösung des Urorin eine Lösung von Aetzbaryt oder Silberlösung, so entsteht im ersteren Fall ein voluminöser, dunkelvioletter, beim Auswaschen mit reinem Wasser wieder verschwindender — im letztern Fall ein tief schwarzblauer Niederschlag. Fritsche fand das Urorin zusammengesetzt aus 4 Kohlenst., 2 Stickst., 5 Wasserst., 5 Sauerstoff.

Zincum. Zinkoxyd (2. B. S. 717). Ein einfaches Verfahren, den Eisengehalt aus dem Zinkoxyd zu entfernen, hat Sickel (s. Jahrbuch für prakt. Pharmac. S. 94) angegeben. Es besteht in der Anwendung vegetabilischer, auch wohl thierischer Kohle. Man erhält inzwischen nur dann befriedigende Resultate, wenn man bei Abschluß der atmosphärischen Luft mit frisch geglühter Kohle operirt. Kemmerich gelang diese Methode am besten durch Digestion einer mit Chlor geschwängerten eisenhaltigen Zinkvitriollösung, mittelst zerstoßener, frisch ausgeglühter Pflanzenkohle bei abgehaltenem Luftzutritt. Man soll hierbei die Kohle nicht sparen, sondern dieselbe mit der Flüssigkeit bis zu einem Brei anrühren, einige Tage

Digitized by Google

damit ſtehen laſſen, und dann filtriren. Der Rückſtand auf dem Filter wird hernach mit deſtillirtem Waſſer ſorgfältig ausgewaſchen, damit nichts verloren gehe. — Wenn man eine friſch bereitete Löſung von unreinem Zinkcarbonat in verdünnter Schwefelſäure mit überſchüſſigem Zinkcarbonat digerirt, ſo wird dadurch, wie auch ſchon ältere Erfahrungen zeigten, aller Eiſengehalt ausgeſchieden, während von dem Zinkoxyd des Carbonats in Auflöſung übergeht. Die völlige Ausſcheidung des Eiſenoxyds erfolgt jedoch nicht augenblicklich. Roher Zinkvitriol wird auf dieſe Weiſe nicht vom Eiſengehalt befreit. Auch Zinkoxyd kann die Stelle des Zinkcarbonats nicht genügend vertreten.

Kohlenſaures Zinkoxyd (S. 720) wird im friſch gefällten Zuſtande von kohlenſaurem Waſſer ziemlich reichlich aufgelöſt.

Chlorzink (S. 727). Maſſon hat die Ätherbildung durch Chlorzink nachgewieſen. Erhitzt man Alkohol mit Chlorzink bis 160°, ſo erſcheint bis 200° in der Vorlage ein Öl, welches aus 2 verſchiedenen flüchtigen Ölen beſteht. Das flüchtigere kocht bei 100°, iſt ſehr flüſſig, riecht nach Naphtha und beſteht aus 15,7 Waſſerſtoff und 84,5 Kohlenſtoff. Das andere kocht bei 300°, verhält ſich ganz wie leichtes Weinöl, beſteht aus 12,8 Waſſerſt. und 88,1 Kohlenſtoff, iſt alſo = 4 At. Kohlenſtoff, 7 At. Waſſerſtoff.

Zink und andere Metalle. Bei der Amalgamirung von Zinkplatten zu Faraday'ſchen Säulen macht Liebig auf folgende einfache Methode aufmerkſam: Man gießt in eine flache Schale von der Größe der zu amalgamirenden Zinkplatte 1—2 Linien hoch Queckſilber, darüber 3—4 Lin. gewöhnliche concentrirte Salzſäure und taucht dann 2—3 Secunden lang die Zinkplatte ſo hinein, daß ihre Oberfläche mit dem Queckſilber in Berührung kommt.

Von den Zinkverbindungen hat beſonders der käufliche rohe Zinkvitriol mehrfach zu Vergiftungen Veranlaſſung gegeben. Man erkennt vorkommenden Falls denſelben durch ſein Verhalten vor dem Löthrohr. Wird er mit Soda gemengt auf die Kohle gelegt, und mit der innern Flamme behandelt, ſo bedeckt ſich die Kohle mit einem bedeutenden Anflug von Zinkoxyd. Auf naſſem Wege läßt er ſich dadurch nachweiſen, daß man eine Probe ſeiner Auflöſung mit Schwefelwaſſerſtoff und eine andere, nach Überſättigung mit Salzſäure, mit Chlorbaryum verſetzt. In beiden Fällen werden weiße Niederſchläge entſtehen, der erſtere iſt Schwefelzink, der zweite ſchwefelſaurer Baryt.

Digitized by Google

Register.

Die römischen Ziffern beziehen sich auf die beiden Bände des Handwörterbuchs.

A.

	Seite
Aalquappenfett	II. 141
Abkühlen des Glases	II. 590
Absterben des Zuckers	II. 536
Absudhumussäure	I. 649
Acajoubarz	II. 492
Acetal	I. 310
Aceton	II. 522
Ackererde	I. 85
Aconitin	I. 660. II. 920
Aconitsäure	II. 799. 920
Apfelnarbtha	II. 91
Apfelsäure	I. 132. II. 796
Apfelwein	II. 709
Aschenfett	II. 141
Asculsäure	I. 743
Athal	II. 153. 964
Äther	I. 278. II. 434. 825
— phosphorhaltiger	I. 290
Atherin	I. 491. II. 830
Ätherinschwefelwasserstoffsäure	II. 644
Atherol	II. 830
— ätherschwefelsaures	II. 830
Atheroxalsäure	II. 90. 835
Atherphosphorsäure	II. 835
Äthersäuren	II. 832
Ätherschwefelsäure	I. 286. II. 832
Ätherunterschwefelsäure	II. 832
Atherweinsäure	II. 826
Atherweinsteinsäure	II. 91
Athionsäure	I. 286. II. 834
Athyl	I. 283
Athylchlorür	II. 76
Ätzammoniak, flüssiges	I. 323
Ätzbaryt	I. 445
Ätzkali	II. 3
Ätzkali Lauge	II. 4
Ätzlauge	II. 4
Ätzsalz	II. 3
Ätzstoff	II. 11
Ätzstein	II. 485
Ahlkirschenrindenöl	II. 206
Ahornzucker	II. 523
Alabaster	I. 223
Alantextract	I. 701
Alantkampher	I. 701
Alantwurzelharz	II. 492
Alaun	I. 228
— braunschweiger	I. 231
— cubischer	I. 231
— gebrannter	I. 230. 232
— grafenhorstischer	I. 231
— römischer	I. 229
— Sievert's würfliger	I. 231
Alaunerde	I. 314
— salzsaure	I. 547
— schwefelsaure	I. 228
Alaunerdehydrat	I. 315
— gallertartiges	I. 315
— schwammiges	I. 315
Alaunerdeseife	II. 584
Alaunerdeseifenpapier	II. 584
Alaunmehl	I. 230
Alaunmolken	II. 34
Albumin	II. 320
Aldehyd	I. 4. 310. II. 840
— wasserhaltiger	I. 312

	Seite
Aldehyden	I. 842
Aldehydenchlorid	II. 80
Aldehydharz	I. 313
Aldehydsäure	I. 314. II. 841
Alembrothsalz	I. 586. II. 911
Algarothpulver	I. 592. II. 912
Algengallert	II. 69
Algenschleim	II. 69
Alizarin	I. 738. II. 383
Alkali, flüchtiges	I. 75. 320
— mineralisches	II. 94
— kaustisches vegetabilisches	II. 3
Alkalien	II. 335
— feuerbeständige oder fixe	II. 335
— organische	II. 336
Alkaloide	II. 336
Alkargen	II. 876 f.
Alkarsin	II. 874
Alkohol	I. 291. II. 836
— absoluter	I. 303. II. 434
— verdünnter	I. 301
— wasserfreier	I. 303
— der Officinen	I. 302
Allantoin	II. 696
Allantoissäure	II. 696
Alloxan	II. 1006
Alloxansäure	II. 1008
Alloxantin	II. 1007
Aloebitter	I. 662
Aloeextract, wässeriges	I. 662
Aloeharz	I. 663. II. 437
Althäenschleim	II. 67
Althäensyrup	II. 541
Alumium	I. 319
Amalgame	I. 837
Amalgamiren	I. 837
Amberfett	II. 147
Amberfettsäure	II. 148
Ameisennaphtha	II. 92
Ameisenöl	II. 141
Ameisensäure	I. 116. II. 791
Ameisenspiritus	I. 120
Amid	II. 17. 103
Amidin	I. 335. II. 845
Amidon	I. 335. II. 843
Ammelid	II. 104
Ammelin	II. 104
Ammoniak	I. 320. II. 841
— asparaginsaures	I 666
Ammoniak, bernsteinsaures	I. 200
— — neutrales	I. 200
— — saures	I. 200
— blausaures	I. 59
— dialursaures	II. 1007
— essigsaures	I. 17. II. 760
— harnsaures	II. 696
— jodquecksilbersaures	I. 867
— kleesaures	II. 437
— kohlensaures	I. 75. II. 435. 780
— — anderthalb-	I. 75. 77
— — brenzlichöliges	I. 79
— — doppelt-	I. 75. 79
— — einfach-	I. 75. 79
— mykomelinsaures	II. 1008
— platinsaures	II. 397
— purpursaures	II. 697. 1008
— salpetersaures	I. 154. II. 457
— salzsaures	I. 533
— — eisenhaltiges	I. 564
— sauerkleesaures	II. 437
— schwefelsaures	I. 215
— spiroilwasserstoffsaures	II. 922
— wässeriges	I. 320
Ammoniakalaun	I. 231
Ammoniakflüssigkeit	II. 327
— anishaltige	I. 327
— essigsaure	I. 18
— — verdünnte	I. 19
Ammoniakgas	II. 321
Ammoniakgummi	II. 509
Ammoniakharz	II. 468
Ammoniakkali, weinsteinsaures	I. 264
Ammoniakkupfer, schwefelsaures	I. 237
Ammoniak-Natrum, phosphorsaures	II. 456
Ammoniakpflaster	I. 630
Ammoniakquecksilber, salzsaures	II. 586
Ammoniaksalze	I. 326
Ammoniakseife	II. 582. 583
Ammoniakweinstein	I. 264
Ammonium	I. 322
Ammoniumeisenchlorid	I. 564
Ammoniumplatinchlorid	II. 399
Ammoniumplatinchlorür	II. 399
Amygdalin	I. 392. II. 181. 965
— amorphes	II. 967
Amygdalinsäure	II. 969
Amylen	II. 917
Amylum	331. II. 843

Digitized by Google

	Seite
Andronia	I. 488
Anemonin	I. 731
Anemoninsäure	II. 932
Anemonsäure	II. 932
Angelicaextract	I. 663
Angelicaharz	II. 492
Angusturaextract	I. 666
Anhydrit	I. 223
Aniselaeopten	II. 184
Anisöl	II. 183
Anisstearopten	II. 184
Anthofkyan	II. 370
Anthoranthin	II. 370
Anthracit	I. 484
Anthrakokali	II. 953
— einfaches	II. 954
— geschwefeltes	II. 954
Antiarin	II. 1003
Antimon	I. 338. II. 846
Antimonbutter	I. 589. II. 911
Antimonchlorid	I. 589
— salzsaures	I. 590
Antimonige Säure	I. 349
Antimonoxyd	I. 344
— weinsteinsaures	I. 277
Antimonsäure	I. 350
Antimonsaurehydrat	I. 351
Antimonsalze	I. 349
Antimonschwefelhydrat	II. 853
Antimonsuperchlorid	I. 589. 594
Antimontinctur	II. 24
Antimonwasserstoffgas	II. 860
Antimonweinstein	II. 270
Aposepedin	II. 39
Aprikosenkernöl	II. 134
Arenilla	I. 554
Argentan	II. 100
Arnicaextract	I. 663
Arnicaharz	II. 492
Arrak	I. 296
Arsen	I. 406 f. II. 873
Arsenige Säure	I. 409
Arsenik	I. 406
— gelber	I. 414
— rother	I. 413
— weißer	I. 409
Arsenikbutter	I. 415
Arsenikleber	I. 410
Arsenikmetall	I. 406 f.
Arseniköl	I. 415
Arsenikſäure	I. 408. 412
Arsenikſolution, Fowler's	I. 410
Arsenikvergiftung	I. 421
Arsenikwasserstoff	I. 408
Arsenikwasserstoffgas	I. 408
Arsenikweinsäure	II. 893
Arsenkupfer	I. 620
Asarin	II. 664
Asarit	II. 185
Asarumbitter	I. 664
Asarumölhydrat	II. 185
Asboline	II. 287
Asparagin	I. 664
Asparaginsäure	I. 666
Asphalt	II. 490
Asphaltöl	II. 239
— rectificirtes	II. 238
Äther	II. 213
Atropasäure	II. 922
Atropin	I. 668. II. 921
Atropinsalze	I. 670
Attigbeerenmuß	II. 629
Augennichts, weißes	II. 715
Augenwasser, blaues	I. 555
— Pfuhl'sches	II. 319
Aurantiin	I. 668
Auripigment	I. 414
Ausſalzen der Seife	II. 564
Azulminsäure	II. 773

B.

Badschwammkohle	I. 482
Baldrianextract	I. 757
Baldrianöl	II. 228
Baldriansäure	I. 396
— ölige	I. 396
Baldrianwasser	I. 796
Balsam, indischer	II. 504
— — schwarzer	II. 504
— — weißer	II. 505
— karpatischer	II. 501
— peruvianischer	II. 504. 994
— ungarischer	II. 223. 501
Balsame	II. 499. 993
— benzoesäurefreie	II. 499
— benzoesäurehaltige	II. 499. 504
Balsamharze	II. 461
Barégine	II. 323

Digitized by Google

	Seite
Baryt	I. 442. II. 439. 894
— amygdalinſaurer	II. 969
— arſenikſaurer	I. 413
— chlorſaurer	I. 525
— eſſigſaurer	I. 27. II. 439
— kohlenſaurer	I. 100. II. 440
— ſalpeterſaurer	I. 161. II. 439. 808
— ſalzſaurer	I. 539. II. 906
— ſchwefelmethylenſaurer	II. 280
— ſchwefelſaurer	I. 221
Baryterde	I. 442. II. 439. 894
Baryterdehydrat	I. 444
Barytin	II. 929
Barytſalpeter	I. 161
Barytſalze	I. 445
Barytwaſſer	II. 439
Baryum	I. 448
Baryumſuperoxyd	I. 447
Baſen	II. 333
Baſſoragummi	II. 67
Baſſorin	II. 67
Baſtfaſer	I. 654
Baumöl	II. 131
Baumwolle	I. 656
Baumwollenſamenöl	II. 135
Bdelliumharz	II. 468. 508
Behennußöl	II. 134
Beifußöl	II. 186
Beinſchwarz	I. 477
Belladonnaextract	I. 668. II. 921
Belladonnaſamenöl	II. 130
Benzamid	II. 103. 180
Benzidſchwefelſäure	II. 768
Benzimid	II. 181
Benzin	I. 45. II. 767
Benzoe	II. 506
Benzoeblumen	I. 39
Benzoeharz	II. 467
Benzoenaphtha	II. 91. 180
Benzoeſäure	I. 39. II. 766
— waſſerleere	II. 178
Benzoeſchwefelſäure	II. 767
Benzoin	II. 178. 969
Benzon	II. 769
Benzoyl	I. 44. II. 178. 969
Benzoylamid	II. 180
Benzoylwaſſerſtoff	I. 44. II. 178
— benzoeſaurer	II. 181
Berberin	I. 671. II. 373
Berberisextract	I. 671
Berberisgelb	II. 373
Berberismorſellen	II. 536
Berberisſyrup	II. 542
Bergamottol	II. 187
Bergamottölhydrat	II. 188
Bergblau	I. 236
Bergfett	II. 235
Berggrün	I. 614
Bergnaphtha	II. 236
Bergöl	II. 235
Bergpech	II. 490
Bergtheer	II. 237
Berlinerblau	I. 65
Bernſtein	II. 485. 993
Bernſteinfirniß	II. 514
Bernſteingeiſt	I. 196
Bernſteinkampher	II. 486
Bernſteinöl	II. 243
— rectificirtes	II. 243
Bernſteinſäure	I. 196. II. 813
Bernſteinſalz	I. 196
Bernſteintinctur, balſamiſche	II. 244
Bernſteintincturen	II. 678
Bertramwurzelharz	II. 492
Beryllerde	II. 600
Beryllerdeſalze	II. 600
Beryllium	II. 600
Bibergeilharz	II. 485
Bibergeilöl	II. 195
Bibergeiltinctur	II. 677
Bibernellharz	II. 492
Bienenwachs	II. 155
Bier	II. 50. 957
Bilſenkrautextract	I. 707. II. 929
Bilſenöl, gekochtes	II. 150
Bilſenſamenöl	II. 128
Binderde	I. 319
Birkenöl (äther.)	II. 188
— (empyr.)	II. 239
Birkenölſtearopten	II. 188
Birkentheer	II. 240
Biſſen	II. 534
Biſter	II. 287
Biſuccinat	II. 814
Bittererde	II. 44. 956
— gebrannte	II. 45
— hydroſelenichtſaure	II. 47
— kohlenſaure	I. 101. II. 956

Digitized by Google

	Seite
Bittererde, reine	II. 451
— salzsaure	I. 547
— schwefelsaure	I. 224
— selensaure	II. 47
Bittererdehydrat	II. 45
Bittererdesalze	II. 46
Bitterkleeextract	I. 750
Bittermandelöl	II. 134. 176. 965
— schweres	I. 44
Bittermandelölkampher	II. 179
Bittermandelwasser	I. 389. II. 868
Bittersalz	I. 224. II. 452
Bittersüßextract	I. 693
Blasensteine	II. 693
Blasensteinsäure	II. 693
Blasentaft	I. 634
Blattgrün	I. 651. II. 386
Blattsilber	I. 406
Blauholzroth	II. 377
Blausäure	I. 49. II. 770
— concentrirte	I. 51
— verdünnte	I. 52
Blei	II. 412. 988
Bleiasche	II. 414
Bleibaum	I. 36
Bleibioxyd	I. 419
Bleichflüssigkeit	I. 598
Bleichlorid	II. 424
Bleichpulver	I. 597
Bleichsalze	I. 596. II. 912
Bleieffig	I. 37. II. 435
Bleiextract	I. 37
Bleigelb	I. 414
Bleiglätte	II. 417. 959
Bleiglanz	II. 426
Bleiglas	II. 421
Bleiglasur	II. 421
Bleihydrocarbonat	II. 417
Bleihyperoxyd	II. 421
Bleioxyd	II. 414
— antimonsaures	II. 427
— chromsaures	I. 606. II. 423
— essigsaures	I. 34. II. 764
— — basisches	I. 34. 36
— — neutrales	I. 34
— — überbasisches	I. 34
— gelbes	II. 414
— kohlensaures	I. 108. II. 787
— kohlenstickstoffsaures	I. 849

	Seite
Bleioxyd, phosphorsaures	II. 423
— rothes	II. 419
— salpetersaures	II. 423
— schwefelsaures	II. 422
— stearinsaures	II. 575
— talgsaures	II. 575
— weinsteinsaures	II. 425
Bleioxyd-Chlorblei	II. 424
Bleioxyd-Gummi	II. 425
Bleioxydhydrat	II. 416. 453
Bleipflaster (das)	I. 625
Bleipflaster (die)	I. 623
Bleisalbe	II. 684. 1005
Bleisalpeter	II. 422
Bleisalze	II. 415. 422
Bleisesquioxyd	II. 419
Bleisuboxyd	II. 413
Bleisuperoxyd	II. 421
Bleisuperoxydul	II. 988
Bleivitriol	II. 422
Bleiweiß	I. 108. II. 787
— venetianisches	I. 108
Bleiweißpflaster	I. 623. II. 914
Bleizucker	I. 34. II. 452
Blockzinn	II. 604
Blumenharz	II. 370
Blut	II. 551. 996
Blutfarbstoffe	II. 558
Blutgeist	II. 552
Blutkohle	I. 477
Blutkuchen	II. 552
Blutlauge	I. 62
Blutlaugensalz	I. 61
— flüchtiges	I. 59
Blutroth	II. 553
Blutstein	I. 783
Blutwasser	II. 552
Bocksblut	II. 552
Bolarerden	I. 320
Bologneserflaschen	II. 590
Bolus, armenischer	I. 320
— rother	I. 320
— weißer	I. 320
Borax	I. 47. II. 455
— calcinirter	I. 48
— gebrannter	I. 48
— venetianischer	I. 47
Boraxglas	I. 48
Boraxsäure	I. 45. II. 455

Digitized by Google

	Seite
Boraxweinſtein	I. 266
Bordeauxweine	II. 703
Boron	II. 47
Bouquet (der Weine)	II. 703
Brandharz	II. 490
Brandöle	II. 234
Branntwein	I. 295
Braunkohlen	I. 484
Braunroth	I. 202
Braunſtein	II. 52
— dichter	II. 55
Braunſteinmetall	II. 52
Braunſchweigergrün	I. 617
Brechbecher	I. 347
Brechwein, Ruland's	I. 374
Brechweinſtein	I. 270. II. 454. 824
Brechwurzelextract	I. 710. II. 929
Brennſtahl	I. 788
Brenzcitronenſäure	II. 790
— waſſerfreie	II. 791
Brenzeſſiggeiſt	I. 16
Brenzgallusſäure	I. 123
Brenzöle	II. 234
Brenzzitronenſäure	II. 790
— waſſerfreie	II. 791
Brod	I. 765
Brodgährung	I. 765
Brom	I. 454. II. 896
Bromblei	II. 424
Bromcerium	II. 731
Bromcyan	II. 774 f.
Bromiod	I. 854
Bromkalium	I. 458
Bromkieſel	II. 589
Bromkohlenſtoff	I. 458
Bromkohlenwaſſerſtoff	I. 458
Brommagneſium	II. 47
Brommetalle	I. 457
Bromphosphor	II. 365
Bromplatin	II. 400
Bromqueckſilber	I. 459
Bromſäure	I. 456
Bromſchwefel	II. 648
Bromſpiröl	II. 221
Bromſtickſtoff	II. 896
Bromtellur	II. 748
Bromuran	II. 744
Bromwaſſerſtoffſäure	I. 456
— wäſſerige	I. 457
Bromzink	II. 728
Bromzinn	II. 614
Bronze	I. 620
Brucin	II. 618. 623
— ſalpeterſaures	II. 624
Brucinſalze	II. 624
Brunnenſäure	II. 524
Brunnenwaſſer	I. 383
Bryonin	I. 675
Buchdruckerfirniß	II. 121
Bucheckeröl	II. 134
Butter	II. 145
Buttermilch	II. 145
Butterſäure	II. 145. 579
Butterſäurehydrat	II. 579
Butyrin	II. 145

C.

Cacaobutter	II. 137
Cacaoöl	II. 137
Cämentirſtahl	I. 788
Cämentkupfer	I. 608
Cämentwaſſer	I. 234
Caffeegerbſtoff	I. 462
Caffeeöl	II. 137
Caffeeſäure, aromatiſche	I. 462
Caffeeſubſtanz	I. 460
Caffein	I. 460. II. 896
Cajeputöl	II. 189
Caincaextract	I. 675
Caincaſäure	I. 675
Calcium	I. 470
Calendulaextract	I. 676
Calendulin	I. 676
Calomel	I. 567. 571. II. 911
Campechenholzextract	I. 717
Campher ſ. Kampher.	
Camphogen	II. 461
Camphrone	II. 232
Canarienzucker	II. 518
Candiszucker	II. 519
Cantharidenkampher	I. 632
Cantharidenſalbe	II. 680
Cantharidin	I. 632
Caprinſäure	II. 145. 579
Caprinſäurehydrat	II. 580
Capronſäure	II. 145. 579
Caramel	II. 995
Cardamomöl	II. 192

Digitized by Google

	Seite
Cardobenedictenextract	I. 677
Carmin	II. 382
— blauer	I. 847
Carminium	II. 381
Carminſtoff	II. 381
Caromel	II. 520
Carotin	II. 375
Carthamin	II. 385
Caryophyllin	II. 194
Caſcarillbitter	I. 678
Caſcarillextract	I. 677
Caſcarillöl	II. 195
Caſcarillwaſſer	II. 195
Caſſienmark	II. 430
Caſſonade	II. 516
Caſtorin	II. 148
Caſtorinſäure	II. 148
Catechugerbſäure	II. 661
Catechuſäure	II. 657
Catechutinktur	II. 677
Cathartin	I. 750
Cauſticum	II. 11
Cautchen	II. 976
Cautſchucin	II. 243
Cautſchuck	II. 494
Cautſchuköl	II. 242
— äther.	II. 243. 975
Cederbalſam	II. 501
Cedrat	II. 201
Cedraot	II. 201
Cedriret	II. 283
Cedröl	II. 201
Cerain	II. 157. 965
Cerainſäure	II. 965
Ceraſin	II. 68
Cerate	I. 623. II. 156
Cerebrin	II. 148
Cerin	II. 157. 965
Cerium	II. 730
Ceriumchlorid	II. 731
Ceriumchlorür	II. 731
Ceriumfluorid	II. 731
Ceriumfluorür	II. 731
Ceriumoxyd	II. 730
Ceriumoxydhydrat	II. 730
Ceriumoxydſalze	II. 730
Ceriumoxydul	II. 730
Ceriumoxydulhydrat	II. 730
Ceriumoxyduliſalze	II. 730
Ceten	II. 964
Cethyl	II. 964
Cethyloxydhydrat	II. 964
Cetin	II. 153
Chabertsöl	II. 247
Chamäleon, mineraliſches	II. 58
Chelerothrin	II. 922
Chelerothrinſalze	II. 924
Chelidonin	II. 922
— ſalzſaures	II. 925
— ſchwefelſaures	II. 925
Chelidoninſalze	II. 925
Chelidonſäure	II. 922
Chelidoranthin	II. 922
Chinaalkaloide	I. 492
Chinabaſen	I. 492
Chinaextract	I. 679. II. 926
Chinagerbſäure	II. 661
Chinaroth	I. 492
Chinaſäure	I. 509
Chinidin	I. 499
Chinin	I. 492. II. 905
— blauſaures	I. 507
— chinaſaures	I. 509
— eiſenblauſaures	I. 506
— gerbſtoffſaures	I. 508
— phosphorſaures	I. 507
— ſalzſaures	I. 505
— ſauerkleeſaures	I. 508
— ſchwefelſaures	I. 500
— weinſteinſaures	I. 508
Chininhydrat	I. 493
Chininſalze	I. 499
Chinoidin	I. 505. II. 926
Chinoidinſalze	I. 505
Chinovabitter	I. 510
Chinovaſäure	I. 510
Chlor	I. 512. II. 905
— wäſſeriges	I. 515
Chloräther im Maximo	II. 79
Chloral	I. 307. II. 80
— unlösliches	II. 81
Chloralumium	I. 547
Chlorammonium	I. 533
Chlorarſenik	I. 415
Chlorbaryum	I. 539. II. 439
Chlorbenzid	II. 769
Chlorbenzin	II. 769
Chlorbenzoyl	II. 179

Digitized by Google

	Seite
Chlorberyllium	II. 600
Chlorblei	II. 424. 989
Chlorblei-Bleioxyd	II. 424
Chlorbrom	I. 458
Chlorcalcium	I. 473. 544. II. 441
Chlorcalcium-Holzgeist	II. 280
Chlorcerium	II. 731
Chlorcyan	II. 104. 773
Chlorcyangas	II. 773
Chloreisen	I. 555
Chlorgas	I. 513
Chlorgold	I. 550
Chloride	I. 527
Chlorine	I. 512
Chloriod	I. 854
Chlorkadmium	II. 3
Chlorkali	I. 596
Chlorkalium	I. 528
Chlorkalk	I. 597
Chlorkiesel	II. 588
Chlorkobalt	II. 27
Chlorkohlenoxydmethylen	II. 279
Chlorkohlenstoff	I. 525
Chlorkohlenwasserstoff	II. 79
Chlorkupfer	I. 553
— einfach	I. 553
— doppelt	I. 553
Chlormagnesium	I. 547
— wasserfreies	I. 547
Chlormangan	II. 60
Chlormetalle	I. 527
Chlormolybdän	II. 741
Chlornaphtha	II. 77
Chlornatrium	I. 529
Chlornatron	I. 596
Chlornickel	II. 100
Chloroform	II. 80
Chlorophyll	I. 651. II. 386
Chloroxyd	I. 518 f. 600
Chloroxydul	I. 600
Chlorpalladium	II. 410
Chlorphosphor im Maximum	II. 365
— im Minimum	II. 364
Chlorplatin	II. 398
— entzündliches	II. 399
Chlorquecksilber	I. 567
Chlorsäure	I. 519. 600
— oxydirte	I. 520
— übersaure	I. 520
Chlorschwefel	II. 646
Chlorsilber	I. 548
Chlorspiroil	II. 221
Chlorstickstoff	I. 522. 526
Chlorstrontium	I. 473
Chlorstrychnin	II. 1002
Chlortantal	II. 734
Chlortellur	II. 747
Chlortitan	II. 733
Chlortitan-Ammoniak	II. 733
Chlorüre	I. 527
Chloruran	II. 743
Chlorvanadin	II. 751
Chlorwasser	I. 515
Chlorwasserstoffnaphtha	II. 76
Chlorwasserstoffsäure	I. 136. II. 800
Chlorweinsäure	II. 838
Chlorwismuth	I. 169
Chlorwolfram	II. 737
Chlorzink	II. 727. 1010
Chlorzinn	I. 594. II. 611. 1000
Chlorzirkon	II. 599
Chocolate	II. 538
Cholein	II. 937
Choleinsäure	II. 937
Cholesterin	II. 147
Cholesterinsäure	II. 147
Choloidsäure	II. 937
Chrom	I. 603. II. 913
Chromalaun	II. 913
Chromchlorid	I. 607
— chromsaures	II. 913
Chromchlorür	I. 607
Chromgelb	I. 606
Chromoxyd	I. 603
Chromroth	I. 606
Chromsäure	I. 605
Chrysen	II. 903
Cinchonin	I. 492. II. 905
— chinasaures	I. 509
— schwefelsaures	I. 504
Cinchoninsalze	I. 500
Cinnamein	II. 993
Cinnamyl	II. 199
Citronenmolken	II. 34
Citronenmorsellen	II. 536
Citronennaphtha	II. 91
Citronenöl	II. 220
Citronenölkampher	II. 220

Digitized by Google

	Seite
Citronensäure	I. 111. II. 790
Citronensaft	I. 114
Citronensyrup	II. 542
Citronyl	II. 200
— salzsaures	II. 200
Citryl	II. 200
— salzsaures	II. 201
Coaks	I. 485
Coccusroth	II. 381
Cocin	II. 962
Cocinsäure	II. 962
Cocosnußöl	II. 137
Codein	II. 289. 308
Codeinhydrat	II. 308
Codeinsalze	II. 310
Coerulin	I. 848
Cohobiren	I. 387
Cognac	II. 71
Colchicin	I. 684
Colcothar des Vitriols	I. 202
Colophonium	II. 462
Colophonium-Alphaharz	II. 463
Colophonium-Betaharz	II. 463
Colophoniumbrandsäure	II. 463
Colophoniumsäure	II. 463
Colophonöl	II. 244
Coloquinthenbitter	I. 685
Coloquinthenextract	I. 685
Coloquinthenharz	II. 492
Colostrum	II. 31
Columbin	I. 686
Columbium	II. 733
Columboextract	I. 685
Composition (d. Färber)	II. 614
Coniin	I. 687
Conserven	II. 534. 995
— trockne	II. 995
Copaivabalsam	II. 502
Copaivabalsamharz	II. 465
Copaivabalsamöl	II. 202
Copaivyl	II. 202
— salzsaures	II. 202
Copal	II. 487
Copalalphaharz	II. 489
Copalbetaharz	II. 489
Copaldeltaharz	II. 489
Copalepsilonharz	II. 489
Copalfirniß	II. 512. 515
Copalgammaharz	II. 489
Corydalin	I. 690
Cretischdostenöl	II. 211
Crotonöl	II. 126
Crotonsäure	II. 126. 581
Cubebenbalsam	I. 692
Cubebenextract	I. 692
Cubebenöl	II. 203
Cubebenstearopten	II. 203
Cubebin	I. 692
Cudbear	II. 380
Cumarin	II. 208
Curcumagelb	II. 375
Curcumapapier	II. 444
Curcumatinctur	II. 444
Curcumin	II. 375
Cusparin	I. 666
Cyamid	II. 105
Cyan	I. 49. II. 772
Cyanäther	II. 776
Cyanammonium	I. 59
Cyanbenzoyl	I. 51. 391. II. 181
Cyaneisenammonium	I. 59
Cyaneisenkalium	I. 61. II. 451
Cyaneisenzink	II. 726. 778
Cyangold	II. 778
Cyankalium	I. 59
Cyannaphtha	II. 776
Cyanqueckſilber	I. 70. II. 778
— basisches	I. 71
— neutrales	I. 70
Cyansäure	I. 56. II. 77
— unlösliche	II. 776
Cyansäurehydrat	II. 775
Cyanschwefelwasserstoffsäure	II. 775
Cyansilber	I. 64
Cyanursäure	II. 968
Cyanwasserstoffsäure	I. 49
Cyanylsäure	II. 104
Cyanzink	II. 726. 778

D.

Dachsfett	II. 144
Dadyl	II. 227
Dagged	II. 239
Dalleiochin	II. 904
Dammerde	I. 85
Daphnin	I. 722
Darrmalz	II. 48
Datiscagelb	II. 373
Daturin	I. 753

Digitized by Google

Seite

Daturinsalze I. 754
Decken des Zuckers II. 517
Decrepitation der Salze I. 531
Degen, schwarzer II. 239
Delphinfett II. 141
Delphinin I. 751
Delphininhydrat I. 753
Delphininsalze I. 752
Delphinsäure II. 580
Demantspath I. 316
Desoxydirung II. 333
Destillation, trockne I. 16
Dextrin I. 334. II. 845
Dextringummi II. 65
Diachylonpflaster I. 625
Dialursäure II. 1007
Diamant I. 486
Dianenbäume I. 405
Diastase I. 334. II. 49
Digestivsalz I. 528
Digitalin I. 693
Dillöl II. 183
Doppelsalz I. 215
Dostenöl II. 212
Dotter II. 318
Drachenblut II. 385
Draconin II. 385
Dumasin II. 979

E.

Edelsteine, künstliche II. 595
Eidischpaste II. 347
Eidischsalbe II. 679
Eidischschleim II. 61. 67
Eidischsyrup II. 541
Eichelkaffee I. 733
Eicheln I. 733
Eichengerbsäure II. 661
Eichenrindenbitter I. 732
Eichenrindenextract I. 732
Eidotter II. 318
Eier II. 317
Eieröl II. 139
Eierschalen II. 317
— präparirte II. 318
Eigelb II. 318
Eis I. 376
Eisen I. 771. II. 447. 455. 938
— blausaures I. 65
Eisen, kaltbrüchiges I. 774
— kohlensaures I. 105. II. 786
— phosphorsaures I. 193
— rothbrüchiges I. 774
— salzsaures I. 555. II. 908
— schwarzes oxydulirtes I. 779
Eisenalaun I. 244
Eisenbaum, Glauber'scher II. 941
Eisenblau I. 193
Eisenblausäure I. 68
— rothe I. 69
Eisenbromid I. 794
Eisenchlorid I. 558. II. 448. 942
— crystallisirtes I. 561
— flüssiges I. 561
Eisenchlorür I. 555. II. 448
Eisencyanblei II. 424
Eisencyanblei, rothes I. 69
Eisencyanid I. 65
Eisencyanür I. 65
Eisencyanürcyanid I. 65
— basisches I. 68
— neutrales I. 68
Eisenfeile I. 776
Eisengänse I. 772
Eisenglanz I. 783
Eisenjodid I. 864
Eisenjodür I. 864
Eisenmohr I. 779
Eisenöl I. 560
Eisenoxyd I. 783. II. 940
— äpfelsaures I. 135
— benzoesaures I. 787
— bernsteinsaures I. 787
— essigsaures I. 30 f.
— phosphorsaures I. 193
— — saures I. 193
— rothes I. 783
— salpetersaures I. 786
— salzsaures I. 558
— — zerflossenes I. 560
— schwefelsaures I. 243. II. 447. 820
— — basisches I. 243
— — neutrales I. 244
— — saures I. 243
Eisenoxydhydrat I. 784. II. 940
Eisenoxydoxydul I. 779. II. 938
Eisenoxydoxydulsalze I. 782
Eisenoxydsalze I. 785

Digitized by Google

	Seite
Eisenoxydsalze, salpetersaure	II. 940
Eisenoxydul	I. 778
— essigsaures	I. 80
— kohlensaures	I. 105. 786
— — doppelt-	I. 107
— — neutrales	I. 105
— salpetersaures	I. 786
— salzsaures	I. 555
— schwarzes	I. 779
— schwefelsaures	I. 239. II. 448
Eisenoxydultoxyd, phosphorsaures	I. 193
Eisenoxydulsalze	I. 778. II. 448
Eisenpulver	I. 776
Eisenrost	I. 108
Eisensafran, adstringirender	I. 783
Eisensalmiak	I. 564. II. 943
Eisenseife	I. 636
Eisensesquisulfuret	I. 794
Eisenspath	I. 105
Eisentinktur, Klaproth'sche	I. 31
— Mynsicht's goldfarbene	I. 567
— Paracelsus goldfarbene	I. 567. II. 678
— Stahl's	I. 787
Eisenunterfulfuret	I. 793
— erstes	I. 793
— zweites	I. 793
Eisenvitriol	I. 239. II. 448
Eisenwasser	I. 385
Eisenweine	II. 705
Eisenweinstein	I. 268
Eisöl	I. 205
Eiweiß	II. 318
Eiweißstoff	II. 319
Eiweißstoff, vegetabilischer	II. 324
Elaeopten	II. 168
Elaidin	II. 130. 961
Elaidinsäure	II. 130. 578. 961
Elain	II. 111. 959
Elainsäure	II. 573
Elaterin	I. 695
Elaterium	I. 659
Elemiharz	II. 466
Elfenbein, weiß gebranntes	I. 478
Elixire	II. 672
Ellagsäure	I. 125
Emetin	I. 710
Emetinsalze	I. 711
Emulsin	II. 42. 955
Emulsinsäure	II. 955
Emulsion	II. 148
Englischroth	I. 202
Enzianextract	I. 668. II. 927
Epheuharz	II. 508
Equisetsäure	II. 798
Erden, alkalische	II. 335
— eigentliche	II. 335
Erdmandelöl	II. 135
Erdöl	II. 238
Erdorseille	II. 381
Erdrauchextract	I. 697
Ergotin	I. 746
Erucin	II. 972 f.
Erythrin	I. 759. II. 377
Erythrinbitter	II. 378
Eselmilch	II. 33
Essenz, flüchtige	II. 990
Essenzen	II. 672
Essig	I. 1. II. 757
— concentrirter	I. 8
— destillirter	I. 7
Essigäther	II. 70
— brenzlicher	II. 283
Essigäthersäure	II. 959
Essigbildung	II. 757
Essige, medicinische	II. 758
Essiggährung	I. 1
Essiggeist	II. 283. 522. 979
— versüßter	II. 70
Essigmolken	II. 34
Essignaphtha	II. 70
Essigsäure	I. 7. II. 430. 760
— concentrirte	I. 8
— concentrirteste	I. 12
— eisartige oder möglichst wasser- freie	I. 12
Euchlorine	I. 518
Eudiometer	II. 345
Eugenin	II. 194
Euphorbiin	II. 484
Euphorbium	II. 484. 510
Euphorbiumgummi	II. 510
Euphorbiumharz	II. 484
Eupion	II. 267
Evonymin	II. 135
Extractabsatz	I. 649
Extracte	I. 637. II. 918
— narkotische	II. 918
— spirituöse	II. 674. 919

Digitized by Google

	Seite
Extractivstoff	I. 648
— farbiger	II. 369
— harziger	II. 370
— der Mineralquellen	I. 650
— oxydirter	I. 649
Extractivstoffmorphium	II. 982
F.	
Färberlack	II. 469
Fäulniß	I. 82
— stinkende	I. 83
Fagin	II. 258
Farben, braune	II. 386
— grüne	II. 386
— schwarze	II. 386
Farbstoff, extractiver	II. 309
Farbstoffe	II. 368. 986
— blaue	II. 371
— gelbe	II. 372
— rothe extractive	II. 376
Farin	II. 517
Farnkrautwurzelextract, ätherisches	I. 696
Farnkrautwurzelöl	II. 137
Faser, elfenbeinartige	I. 652
— fadige	I. 652
— spaltbare	I. 652
— stärkmehlartige	I. 337
Faserstoff	II. 553
Fatesciren	I. 376
Fayence	I. 318
Federharz	II. 494
Federn des Zuckers	II. 536
Fenchelammoniakflüssigkeit	I. 327
Fenchelcläopten	II. 204
Fenchelöl	II. 203
Fenchelstearopten	II. 204
Ferment	I. 763
Fermentol	II. 253. 977
Fernambukpapier	II. 377. 445
— violettes	II. 445
Fernambukroth	II. 377
Fernambuktinctur	II. 377. 445
Fett	II. 142
— phosphorhaltiges	II. 368
Fettbrenzöl	II. 244
Fette	II. 105. 959
— verseifbare	II. 143
— nicht verseifbare	II. 143. 147
Fettgift	II. 581
Fettsäure	II. 574. 581
Fettsäuren	II. 573
Fettwachs	II. 153. 584
Fettwerden der Weine	II. 701
Fichtenharz	II. 462
Fichtenkernöl	II. 128
Fingerhutextract	I. 693
Firniß, wasserdichter	II. 515
Firnisse	II. 511
— fette	II. 514
Fischleimsüß	I. 720
Fischöl	II. 141
Fischthran	II. 141
Flachs	I. 655
Flatterruß	II. 286
Flechtenblau	II. 380
Flechtenroth	II. 377
Flechtenstärkmehl	I. 337. II. 845
Fleischextract, alkoholiges	I. 809
Flintglas	II. 591
Flüssigkeit, Cadet's rauchende	I. 24. II. 875
— holländische	II. 79
Fluor	I. 798. II. 943
Fluorbor	I. 803
Fluorborgas	I. 803
Fluorborsäure	I. 803
Fluorcalcium	I. 801
Fluorcerium	II. 731
Fluorine	I. 798. II. 943
Fluorkiesel	I. 801. II. 589
Fluorkieselgas	I. 801
Fluormolybdän	II. 741
Fluortantal	II. 735
Fluortellur	II. 749
Fluortitan	II. 733
Fluoruran	II. 744
Fluorverbindungen	I. 801
Fluorwolfram	II. 377
Fluorzink	II. 729
Fluß, schwarzer	I. 159. II. 456
— weißer	I. 159
Flußspath	I. 801. II. 457
Flußwasser	I. 383
Formal	II. 281
Formyl	I. 842
Formylchlorid	II. 80 f.
Frankenweine	II. 704
Franzosenholzöl	II. 241

Digitized by Google

	Seite
Franzwein, weißer	II. 704
Fraueneis	I. 223
Frauenmilch	II. 32
Frischblei	II. 413
Frischstahl	I. 788
Fritte	II. 590
Fruchtmark	II. 428
Fruchtsäfte	II. 625
Fumarsäure	I. 697. II. 798
Fungin	I. 658
Fuselöl des Getreidebranntweins	II. 250. 976
— — Kartoffelbranntweins	II. 251. 977
— — Weinbranntweins	II. 251. 977
Fuselöle	II. 250. 976

G.

Gadolinerde	II. 601
Gährung, geistige	I. 292
— saure	I. 1
— schleimige	II. 65
Gährungsstoff	I. 292. 763
Gänsefett	II. 145
Galambutter	II. 139
Galbanumharz	II. 468
Galbanumöl	II. 204
Galläpfelextract	II. 651
Galläpfelsäure	I. 120
Galläpfeltinctur	II. 454
Gallenbitter	II. 937
Gallenfett	II. 147
Gallenharz	I. 770. II. 473
Gallensäure	II. 937
Gallenschleim	II. 68
Gallenstoff	I. 767
Gallenfüß	I. 767
Gallert	I. 804
Gallertsäure	I. 810
Gallertzucker, concentrirter	II. 351
Gallussäure	I. 120. II. 794
Galmei	II. 709
Garkupfer	I. 608
Gas, kohlensaures	I. 71
— ölbildendes	I. 489
— schwefligsaures	I. 212
Gazometer	II. 337
Gehirnfett	II. 148
Gehirnwachs	II. 148
Geigenharz	II. 462
Geist, Libav's rauchender	I. 595
Geister, aromatische	II. 603
— gewürzhafte	II. 603
Gelatine	I. 807
Gelée	I. 807
Gelin	I. 807
Gentianin	I. 698. II. 627
Gentisin	II. 927
Gerbsäure	II. 650
Gerbstoff	I. 121. II. 650
— eisenbläuender	II. 650
— eisengrauender	II. 650
— eisengrünender	II. 650
— künstlicher	II. 662
— oxydirter	II. 662
Gerstenmehl, präparirtes	I. 338
Gerstenöl	II. 137
Gerstenzucker	II. 537
Gesundheitschocolate	II. 539
Gewürzessig	I. 6
Giftmehl	I. 409
Giftsumachextract	I. 756
Gläser	II. 595
Glairine	II. 323
Glanzruß	II. 286
Glas	II. 589
— grünes	II. 590
— weißes	II. 589
Glasgalle	II. 590
Glasmalerei	II. 595
Glassätze	II. 590
Glastropfen	II. 591
Glauberſalz	I. 217
— zerfallnes	I. 219
Gliadin	I. 761
Globulin	II. 555. 996 f.
Glüdspan	I. 777
Gluten	I. 760
Glutenunterschwefelsäure	II. 979
Glutin	II. 324
Glycerin	II. 113. 533
Glycerinschwefelsäure	II. 115
Glycerintalgsäure	II. 114
Glycin	I. 718
Glycyrrhizin	I. 718. II. 533
Gold	I. 428. II. 894
— mannheimer	I. 622

Digitized by Google

	Seite
Gold, salzsaures	I. 550. II. 907
— weißes	II. 391
Goldchlorid	I. 550. II. 438
— neutrales	I. 551
— salzsaures	I. 550
Goldchlorür	I. 551
Goldfirniß	II. 514
Goldglätte	II. 417
Goldoxyd	I. 430
Goldoxydul	I. 430
Goldpurpur des Cassius	I. 435
Goldsalz, Figuier's	I. 552
Goldscheidewasser	I. 526
Goldschwefel	I. 363. II. 859
Granadin	II. 532
Graphit	I. 484. II. 901
Graswurzelextract	I. 699
Gratiolaextract	I. 700
Gratiolaharz	II. 492
Graubraunsteinerz, Ilefelder	II. 55
Grossulin	I. 812
Grubengas	I. 539
Grün, braunschweiger	I. 617
— Riemann'sches	II. 17
— Scheele'sches	I. 411
— schweinfurter	I. 617
Grünsäure	I. 652
Grünspan	I. 28
— blauer	I. 28
— destillirter	I. 29
— grüner	I. 28
Grünspanhonig	II. 549
Grünspankrystalle	I. 29
Guajacin	I. 700
Guajakharz	II. 479 f.
Guajakharzoxyd	II. 481
— blaues	II. 482
Guajakharzoxyd, grünes	II. 482
Guajakholzextract	I. 700
Guajakholzharz	II. 479
Guajakholzöl	II. 241
Guajakrindenharz	I. 700. II. 479
Guajaksäure	II. 483
Guajakseife	II. 582
— Kämpf's	I. 373
Guajaktinktur	II. 480
Gummi	II. 61
— arabisches	II. 62
Gummigutt	II. 510
Gummiguttgelb	II. 375
Gummiharze	II. 507
— balsamische	II. 507
— scharfe	II. 507. 510
— stinkende	II. 507 f.
Gummilack	II. 468
Gummilack-Alphaharz	II. 472
— erstes	II. 473
— zweites	II. 473
Gummilack-Betaharz	II. 472
Gummilackfirniß	II. 513
Gußeisen	I 772
Guttäseife	II. 582
Gyps	I. 222
— gebrannter	I. 223

H.

	Seite
Hämatin	I. 717. II. 377
Hämatoxin	II. 555. 996
Hämatoxylin	I. 717
Halbharze	II. 460
Halogen	I. 512
Hammeltalg	II. 147
Hammerschlag	I. 777
Hanföl	II. 123
Harn	II. 686
Harnbenzoesäure	II. 697
Harngries	II. 693
Harnharz	II. 493
Harnoxyd	II. 696
Harnrubrkrümmelzucker	II. 528
Harnsäure	II. 693. 1006
Harnsalz, schmelzbares	I. 193. II. 456
Harnschleim	II. 68
Harnsteine	II. 693
Harnstoff	II. 104. 684. 1005
— milchsaurer	II. 1005
— roher	II. 686
— salpetersaurer	II. 686
— sauerkleesaurer	II. 686
Hartharze	II. 461
— bitterschmeckende	II. 473
— scharfe	II. 475
Harz, elastisches	II. 494
— gemeines	II. 462
— weißes	II. 462
Harze	II. 458. 990
— der Pinusarten	II. 461
Haselnußöl	II. 128

Digitized by Google

	Seite
Haselwurzextract	I. 664
Haselwurzöl	II. 185
Hasenfett	II. 144
Hausenblase	II. 445
Hausseife	II. 564
Hefe	I. 763. II. 935
Hefenhydrat	I. 763
Hefensyrup	I. 763
Hesperidin	I. 667. II. 200
Heveen	II. 976
Himbeeressig	I. 6
Himbeersyrup	II. 542
Himbeerwasser	I. 396
Hippursäure	I. 44. II. 697
Hircin	II. 147
Hircinsäure	II. 32. 147. 580
Hircinsäurehydrat	II. 580
Hirschblut	II. 552
Hirschhorngeist	I. 80
— rectificirter	I. 81
Hirschhornöl	I. 80. II. 245
Hirschhornsalz	I. 79
Hirschtalg	II. 147
Höllenöl	I. 526
Höllenstein	I. 164. II. 437. 809
Hollunderbeermuß	II. 626
Hollunderblüthenöl	II. 216
Hollunderblüthenstearopten	II. 216
Hollunderwasser	I. 395
Holz	I. 653
Holzäther	II. 278
Holzessig, roher	I. 17
Holzessigsäure, brenzliche	I. 16
Holzfaser	I. 652
Holzgeist	II. 277. 978
Holzgrün	II. 386
— harziges	I. 652
Holzkohle	I. 494. II. 455
Holzöl, brenzliches	II. 240
— — rectificirtes	II. 240
Holzsäure, rectificirte	I. 17
— rohe	I. 61
Holzschwefelsäure	I. 652
Holztheer	I. 16. II. 240
Honig	II. 525
— gemeiner	II. 525
— weißer	II. 525
Honigsäfte	II. 539. 546
Honigsyrup	II. 546
Honigwein	II. 709
Honigzucker	II. 525
Hopfenextract	I. 706
Hordein	I. 338
Hornblei	II. 424
Hornmetalle	I. 527
Hornsilber	I. 548
Hühnereier	II. 317
Huflattichfermentol	II. 977
Humin	I. 649
Humus	I. 84
Humussäure	I. 485
Humussäurehydrat	I. 485
Hundefett	II. 144
Hyacinthen	II. 600
Hydrarsin	II. 876 f.
Hydrate	I. 379
Hydriodnaphtha	I. 868
Hydriodsäure	I. 856
Hydrobenzamid	II. 180 f.
Hydrobromsäure	I. 456
Hydrochlorsäure	I. 136. II. 431. 800
Hydrocyanäther	II. 92
Hydrocyannaphtha	II. 92
Hydrocyansäure	I. 49
Hydrölsäure	II. 585
Hydrogenate	I. 842
Hydrogenation	I. 842
Hydrostearinsäure	II. 585
Hydrotellursäure	II. 747
Hydrothionsäure	I. 124. II. 431. 796
Hydrothionschwefelammonium	I. 328
Hyoscyamin	I. 708
Hyoscyaminsalze	I. 709
Hypericin	II. 385
Hyperoxyde	II. 335
Hyperoxydule	II. 335
Hyponitromeconsäure	II. 313

J.

	Seite
Jalapenharz	II. 475. 992
Jalapin	II. 477
Japonsäure	II. 659
Jasmin	II. 228
Jatrophasäure	II. 127
Jdrialin	II. 903
Jgasursäure	II. 618. 624
Jlicin	I. 709
Jmperatorin	I. 710

Digitized by Google

	Seite
Indig	I. 843. II. 449. 946
— ungefärbter	I. 844
Indigbitter	I. 849
Indigbitterſäure, desoxydirte	I. 849
Indigblau	I. 845
Indigblauſchwefelſäure	I. 846
Indigblauunterſchwefelſäure	I. 846
Indigbraun	I. 845
Indiggelb	I. 848
Indiggrün	I. 848
Indigküpen	I. 846
Indigpflanzenleim	I. 845
Indigpurpur	I. 847 f.
Indigroth	I. 845
Indigſäure	I. 850
Indigſolution	I. 846. II. 449
Indigſtoff	I. 844
Indigtinktur	I. 846
Indigweiß	I. 844
Inſektencopal	II. 488
Inulin	I. 337. 701. II. 846
Jod	I. 850. II. 449. 946
Jodaldehyden	I. 868
Jodammonium	I. 863
Jodantimon	II. 952
Jodarſen	I. 863
Jodblei	I. 863. II. 424
Jodblei-Bleioxyd	II. 424
Jodbromid	I. 458. 854
Jodbromür	I. 458. 854
Jodcalcium	I. 863
Jodcyan	I. 864. II. 774
Jodeiſen	I. 864
— anderthalb	I. 864
— einfach	I. 864
Jodine	I. 850
Jodkalium	I. 859. II. 451. 949
— doppelt	I. 863
Jodkaliumſalbe	II. 683
Jodkohlenſtoff	I. 854
Jodkohlenwaſſerſtoff	I. 868
Jodmagneſium	II. 47
Jodmetalle	I. 854
— jodqueckſilberſaure	I. 867
Jodmolybdän	II. 741
Jodnatrium	I. 863. II. 951
Jodnickel	II. 100
Jodoform	II. 868
Jodoxyd	I. 856
Jodpalladium	II 947
Jodphosphor	II. 345
Jodplatin	II. 400
Jodqueckſilber	I. 865
— doppelt	I. 866
— einfach	I. 865
Jodſäure	I. 853. 855. II. 949
Jodſalbe	II. 683
Jodſchwefel	I. 854. II. 648
Jodſpiroil	II. 221
Jodſtärke	I. 332. 853
Jodſtickſtoff	I. 854
Jodſtrychnin	II. 1002
Jodtellur	II. 748
Jodtinktur	I. 852. II. 449. f.
Joduran	II. 744
Jodwaſſerſtoffgas	I. 856
Jodwaſſerſtoffnaphtha	I. 868
Jodwaſſerſtoffſäure	I. 853. 856. II. 949
— wäſſrige	I. 857
Jodzink	II. 728
— einfach	II. 728
— zweifach	II. 728
Jodzinn	II. 614
Johannisbeerſyrup	II. 542
Johannisbeerwein	II. 709
Johanniskrautöl, gekochtes	II. 150
Ipecacuanhaextract	I. 710. II. 929
Iridium	II. 403
Iridiumchlorid	II. 406
Iridiumchlorür	II. 406
Iridiumnatriumchlorid	II. 406
Iridiumoxyd	II. 406
— blaues	II. 406
— ſchwefelſaures	II. 406
Iridiumoxydſalze	II. 405
Iridiumoxydul	II. 406
Iridiumſalmiak	II. 406
Iridiumſalze	II. 406
Iridiumſchwefel	II. 407
Iridiumſesquichlorid	II. 407
Iridiumſesquichlorür	II. 406
Iridiumſesquioxydul	II. 405
Iridiumüberchlorid	II. 407
Iſäthionſäure	II. 832
Iſatinſäure	I. 844
Isländiſchmooschocolate	II. 539
Judenpech	II. 490

Digitized by Google

Seite

Jungfernhonig II. 525
Jungfernöl II. 106. 131

K.

Kadmium II. 1
— schwefelsaures II. 2
Kadmiumoxyd II. 2
Kadmiumsalze II. 2
Käsegift II. 581
Käseoxyd II. 39
Käsesäure II. 39
Käsestoff II. 35
— reiner II. 36
Käsewasser II. 28
Kaffeegerbstoff I. 462
Kaffeeöl II. 137
Kaffeesäure, aromatische I. 462
Kaffeesubstanz I. 460
Kaffein I. 460
Kahnen II. 702
Kali II. 3. 952
— ätzendes II. 3
— arsenigsaures I. 410
— blausaures I. 59
— chlorsaures I. 521. II. 457
— chromsaures I. 605 f.
— — neutrales gelbes I. 605
— — saures rothes I. 606
— citronensaures I. 115
— cyansaures II. 57
— eisenblausaures I. 61
— elainsaures II. 576
— essigsaures I. 20. II. 761
— harnsaures II. 696
— indigblauschwefelsaures I. 847
— jodwasserstoffsaures I. 859
— käsesaures II. 36
— kaustisches II. 3
— kohlensaures I. 85. II. 450. 782
— — anderthalb- I. 90
— — doppelt- I. 90. II. 784
— — säuerliches I. 91
— — zweifach- I. 90
— kleesaures I. 179
— — neutrales I. 181
— — saures I. 179
— krokonsaures II. 14
— krystallisirtes II. 15
— margarinsaures II. 575

Kali, mildes I. 89
— ölsaures II. 576
— oxydirt-salzsaures II. 521
— pininsaures II. 464
— platinsaures II. 397
— reines II. 3
— rubinsaures II. 659
— salpetersaures I. 155. II. 805
— salzsaures I. 528
— sauerkleesaures I. 179
— — neutrales I. 181
— — saures I. 179
— schwefelmethylensaures II. 280
— schwefelsaures I. 215
— — doppelt- I. 217
— — saures I. 217
— stearinsaures II. 574
— talgsaures II. 574
— unterchlorigsaures I. 506
— reines wasserleeres II. 15
— rothes übermangansaures II. 57
— wässeriges II. 15
— weinsteinsaures I. 258
— — neutrales I. 258
— — saures I. 255
— xanthogensaures II. 644
— zitronensaures I. 115
Kali-Alaunerde, schwefelsaure I. 228
Kali-Ammoniak, sauerkleesaures I. 181
Kalihydrat II. 15
Kalimetall II. 12. 440
Kalisalze II. 10
Kaliseife II. 563
Kalium II. 12. 440
Kaliumamid II. 17. 103
Kaliumeisencyanid, rothes I. 69. II. 455
Kaliumkupfercyanür I. 618
Kaliumoxyd II. 15
Kaliumplatinchlorid II. 398
Kaliumplatinchlorür II. 398
Kaliumsuboxyd II. 15. 777
Kaliumeisencyanür I. 50. 61. II. 451. 776
Kaliumhyperoxyd II. 15
Kalk, arsenigsaurer I. 411
— bleisaurer II. 424
— citronensaurer I. 114
— — neutraler I. 114
— — saurer I. 114
— essigsaurer I. 27. II. 442

Digitized by Google

	Seite
Kalk, fetter	I. 466
— gebrannter	I. 465
— gelöschter	I. 466
— glycerinschwefelsaurer	II. 115
— kohlensaurer	I. 99. II. 441
— lebendiger	I. 465
— magerer	II. 466
— platinsaurer	II. 399
— salpetersaurer	I. 460
— salzsaurer	I. 473. II. 907
— sauerkleesaurer	I. 179
— schwefelmethylensaurer	II. 280
— schwefelsaurer	II. 222
— todtgebrannter	I. 465
— ungelöschter	I. 465
— unterchlorigsaurer	I. 597
Kalkerde	I. 464. II. 440
Kalkhydrat	I. 466. II. 440
Kalkhydrocarbonat	I. 466
Kalkkreosot	II. 262
Kalkmilch	I. 467
Kalkrahm	II. 467
Kalksalpeter	I. 160
Kalksalze	I. 468
Kalkschwefelleber	I. 470
Kalkseife	I. 470
Kalkwasser	I. 467. II. 440
Kalmusextract	I. 676
Kalmusöl	II. 192
Kalomel	I. 567. 571
Kamillenextract	I. 679
Kamillenöl, ätherisches	II. 196
— chlorophyllhaltiges	II. 197
— citronenölhaltiges	II. 197
— terpentinölhaltiges	II. 197
Kamillenöl, gekochtes	II. 150
Kamillenölzucker	II. 197
Kamillenwasser	I. 395. II. 197
Kammfett	II. 145
Kampher	II. 228. 973
— künstlicher	II. 226
— salpetersaurer	II. 231
Kampheressig	II. 232
Kampheröl, natürliches	II. 974
— rectificirtes	II. 974
— saures	II. 231
Kampfersäure	II. 231
Kampferseife	II. 583
Kampferspiritus	II. 230
Kamperweinsäure	II. 233
Kanarienzucker	II. 518
Kandiszucker	II. 519
Kaynomor	II. 274
Karatirung, rothe	I. 439
Kartoffelfuselöl	II. 977
Kartoffelstärkmehl	I. 335
Katechugerbsäure	II. 661
Katechusäure	II. 657
Katechutinktur	II. 677
Kathartin	I. 750
Kautschen	II. 976
Kautschuck s. Cautschuck.	
Kautschucköl s. Cautschucköl	
— ätherisches s. — äther.	
Kelp	I. 850
Kermes, mineralischer	I. 357
Kienöl	II. 223 241
Kienruß	II. 288
Kiesel	II. 587
Kieselerde	II. 585. 997
— lösliche	II. 586
— unlösliche	II. 585
Kieselerdeverbindungen	II. 586
Kieselfeuchtigkeit	II. 598
Kieselfluorwasserstoffsäure	I. 802
Kieselflußsäure	I. 802
Kieselplatin	II. 401
Kieselsäure	II. 585. 997.
Kieselsteine	I. 316
Kieselsyrup	II. 589
Kinotinktur	II. 677
Kirschensyrup	II. 542
Kirschengummi	II. 64
Kirschkernöl	II. 206
Kirschlorbeeröl	II. 206. 970
Kirschlorbeerwasser	I. 393
Kirschwasser	I. 393. II. 672
— mandelhaltiges	I. 393
Kleber	I. 760. 925
Kleberhydrat	I. 760
Kleesäure	I. 176
Kleesalz	I. 179
Knallblei	II. 423
Knallchlor	I. 322
Knallgas	I. 839. II. 336
Knallgas	I. 839. II. 336
Knallgasgebläse, Neumann'sches	II. 337
Knallgold	I. 433

Digitized by Google

	Seite
Knallluft	II. 338
Knallpulver	I. 158
Knallqueckſilber	I. 827
Knallſäure	I. 57. II. 776
Knallſilber, Berthollet's	I. 403
— Brugnatelli's	I. 404
— Howard's	I. 404
Knoblauchöl	II. 183
Knochenaſche	I. 478
Knochenkohle	I. 477
Knochenöl	II. 245
Knopfpulver	I. 838
Kobalt	II. 25
Kobaltblau	II. 26
Kobaltgrün	II. 27
Kobalthyperoxyd	II. 26
Kobaltoxyd	II. 25
— ſalpeterſaures	II. 27
— ſchwefelſaures	II. 27
Kobaltoxydhydrat	II. 25
Kobaltſalze	II. 27
Kobaltſuperoxyd	II. 25
Kochſalz	I. 529. II. 452
— abgekniſtertes	I. 531
— gereinigtes	I. 530
— verpraſſeltes	I. 531
Kochzucker	II. 518
Königsgelb	I. 414
Königswaſſer	I. 526. II. 432
Körnerlack	II. 468
Körper, hygroſkopiſche	I. 378
Kohle	I. 474. II. 901
— animaliſche	I. 474
— mineraliſche	I. 474
— vegetabiliſche	I. 474
Kohlenblei	II. 425
Kohlenblende	I. 484
Kohlencerium	II. 731
Kohleniridium	II. 407
Kohlenoxyd	I. 74. II. 779
Kohlenoxydgas	I. 74
Kohlenpalladium	II. 410
Kohlenplatin	II. 401
Kohlenſäure	I. 71. II. 779
Kohlenſäurenaphtha	II. 90
Kohlenſchwefelwaſſerſtoffſäure	II. 611
Kohlenſtickſtoff	I. 491
Kohlenſtickſtoffſäure	I. 849
Kohlenſtoff	I. 488. II. 901
Kohlenſtoffblei	II. 425
Kohlenſtoffcerium	II. 731
Kohlenſtoffkalium	II. 17
Kohlenſtoffkieſel	II. 588
Kohlenſtoffkupfer	I. 307
Kohlenſtoffmangan	II. 60
Kohlenſtoffnickel	II. 100
Kohlenwaſſerſtoff	I. 489. II. 903
Kohlenwaſſerſtoff-Chlorplatin	II. 399
Kohlenwaſſerſtoffgas	I. 489
Kokosnußöl	II. 137
Kolophonöl	II. 244
Koloquintenbitter	I. 685
Koloquintenextract	I. 685
Koloquintenharz	II. 492
Kopaivabalſamöl	II. 282
Kopal	II. 487
Kopalalphaharz	II. 489
Kopalbetaharz	II. 489
Kopalepſilonharz	II. 489
Kopalfirniß	II. 512 f. 515
Kopalgammaharz	II. 489
Korallenſalz	I. 27
Korigeen	II. 69
Kork	I. 657
Korkſäure	I. 657
Kornöl	II. 976
Krähenaugen	I. 727
Krähenaugenextract	I. 727
— wäſſeriges	I. 727
— weingeiſtiges	I. 727
Kräuterweine	II. 704
Kräuterzucker	II. 534
Kraftmehl	I. 331
Krappextract	I. 736
Krappfarbſtoffe	II. 383
Krappgelb	II. 383
Krapporange	II. 383
Krapppurpur	II. 383
Krapprosa	I. 736
Krapproth	I. 736. II. 383
Krauſemünzöl	II. 209
— terpentinölhaltiges	II. 209
Kreatin	I. 808 f.
Krebsaugenſalz	I. 27
Krebsroth	II. 385
Kreidefalz	I. 27
Kremnitzerweiß	I. 109
Kreoſot	I. 17. II. 254. 978

Digitized by Google

	Seite
Kreosotbaryt	II. 262
Kreosotkali	II. 261
Kreosotkalk	II. 262
Kreosotnatrum	II. 262
Kreosotwasser	II. 260. 265
Kreuzbeerensyrup	II. 542
Krokonsäure	II. 16
Krotonöl	II. 126
Krotonsäure	II. 126. 581
Krümmelzucker	II. 524. 995
Krummholzöl	II. 223
Krystallglas	II. 591
— weißes	II. 590
Kubebenbalsam	I. 692
Kubebenextract	I. 692
Kubebenöl	II. 203
Kubebenstearopten	II. 203
Küchelchen	II. 534
Kümmelöl	II. 192
Kürbiszucker	II. 551. 995
Kugelcopal	II. 487
Kuhbaum	II. 33
Kuhmilch	II. 32
Kupfer	I. 607. II. 446. 914
— essigsaures	I. 27. II. 446. 764
— gebranntes	I. 610
— gelbes	II. 709
— hammergares	I. 608
— schwefelsaures	I. 234
Kupferammoniak	I. 237. II. 446
Kupferblumen	I. 611
Kupferchlorid	I. 553
Kupferchloridammonium	I. 554. II. 907
Kupferchlorür	I. 553
Kupfercyanid	I. 617
Kupfercyankalium	I. 618
Kupfercyanür	I. 617
Kupferoxyd	I. 612. II. 458
— arsenigsaures	I. 411
— essigsaures	I. 27. II. 446
— — neutrales	I. 28. II. 764
— kohlensaures	I. 614
— quellsatzsaures	I. 650
— quellsaures	I. 650
— salpetersaures	I. 614
— salzsaures	I. 553
— schwefelsaures	I. 234. II. 446
— — basisches	I. 362
Kupferoxyd-Ammoniak, schwefelsaur.	II. 446
Kupferoxydhydrat	I. 236. 613
Kupferoxydsalze	I. 615
Kupferoxydul	I. 611
— humussaures	II. 550
— salzsaures	I. 553
Kupfersalmiak	I. 237. II. 907
Kupfersalze	I. 615. II. 446
Kupferstein	I. 608
Kupfersuperoxyd	I. 614
Kupfervitriol	I. 234
Kupferwasser	I. 239

L.

	Seite
Lack, florentiner	II. 383
Lackfirnisse	II. 511
Lackmus	II. 380
Lackmusblau	II. 380
Lackmuspapier	II. 442
— geröthetes	II. 443
Lackmusroth	II. 377
Lackmustinktur	II. 442
Lackstoff	II. 469. 471
Lacktinktur	II. 677
— wässerige	II. 469
Lactoline	II. 33
Lactucarium	I. 712
Lactucin	I. 714
Laëtiaharz	II. 479
Lampensäure	I. 286
Langwerden der Milch	II. 31
Latwergen	II. 533
Lavendelöl	II. 206
Lavendelstearopten	II. 206
Lebensluft	II. 325
Lebensmerkur	I. 592
Leberthran	II. 140
— weißer oder blanker Berger	II. 141
— brauner	II. 141
Leckſaft	II. 534
Lederſubſtanz	II. 655
Lederzucker	II. 347
— brauner	II. 348
Leichenſeife	II. 153. 584
Leim	I. 804
Leimſeifen	II. 561
Leimſüß	I. 804
Leimzucker	I. 807
Leinöl	II. 122
Leinölfirniß	II. 514
Leinſamenſchleim	II. 66

Digitized by Google

	Seite
Leinwandkrümmelzucker	II. 528
Lerchenschwammharz	II. 473
Leuchtstein, bononischer	I. 449
— Canton's	I. 472
Leucin	I. 804. 809
Lichenin	I. 337
Lichtmagnet	I. 449
Lignon	II. 978 f.
Lindenblüthenöl	II. 227
Lindenblüthwasser	I. 395. II. 225
Lindenkohle	I. 475
Linimente	II. 679
Liqueurweine	II. 705
Liquor, rauchender, Cadet's	I. 24. II. 875
— — Cassius'	II. 613
— — Libav's	II. 613
Liriodendrin	I. 720
Lithion	II. 42
— kohlensaures	II. 43
Lithionhydrat	II. 43
Lithionsalze	II. 43
Lithium	II. 42
Lithiummetall	II. 42
Lithiumoxyd	II. 44
Löffelkrautconserve	II. 535
Löffelkrautöl	II. 201
Löffelkrautwasser	I. 395
Löschen des Kalks	I. 446
Looch	II. 534
Lorbeerharz	II. 474
Lorbeeröl	II. 135
Luft, atmosphärische	II. 341
— brennbare	I. 839
— — schwere	I. 489
— dephlogistisirte	II. 325
— fixe	I. 71
— hepatische	I. 124
— Priestley's vegetabilische saure	I. 14
Luftgütemesser	II. 345
Luftmalz	II. 48
Luftmörtel	I. 469. II. 998
Luftsäure	I. 71
Lupulin	I. 706
Lutolin	II. 373
Lutter	I. 297
Luzienwasser	I. 327

M.

	Seite
Magnesia	II. 44
— gebrannte	II. 45
Magnesia, kohlensaure	I. 101
— reine	II. 45
— schwefelsaure	I. 224
— weiße	I. 101
Magnesiahydrat	II. 45
Magnesiasalze	II. 46
Magnesit	I. 104
Magnesium	II. 47
Magneteisenstein	I. 782
Maiblumenöl	II. 207
Maiblumenstearopten	II. 207
Majolica	I. 318
Majoranöl	II. 207
Majoranstearopten	II. 207
Malachit	I. 614
Malagawein	II. 704
Malaxiren	I. 622
Malealsäure	II. 799
Malerfirniß	II. 120
Malz	II. 48. 957
Mandelkleie	II. 133
Mandelöl	II. 133
Mandelsäure	II. 182
Mandelseife	II. 571
Mandelsyrup	II. 541
Mangan	II. 52. 958
— hartes	II. 55
Manganchlorür	II. 60
Manganesium	II. 52
Manganhyperoxyd	II. 55
Manganoxyd	II. 54
Manganoxydoxydul	II. 55
Manganoxydsalze	II. 54
Manganoxydul	II. 53
— schwefelsaures	II. 60
— — rothes	II. 60
— — weißes	II. 60
Manganoxydulsalze	II. 54
Mangansäure	II. 57
Mangansalze	II. 54
Mangansuperoxyd	II. 54
Mannastoff	II. 532
Mannazucker	II. 532
Mannit	II. 532
Margaricin	II. 577
Margarin	II. 113
Margarinsäure	II. 573
Margarinschwefelsäure	II. 584
Margaron	II. 118

Digitized by Google

	Seite
Marienglas	I. 223
Mark	II. 428
Markſubſtanz	I. 656
Marrubiumextract	I. 721
Marrubiumfermentol	II. 977
Maſſe, chemiſche	II. 804
Maſſicot	II. 414
Maſticin	II. 468
Maſtixharz	II. 467
Materie, fette	II. 990
— vegetabiliſch-thieriſche	I. 760
Maulbeerſyrup	II. 542
Meconin	II. 289. 312
Meconſäure	II. 289. 301
Medullin	I. 656
Meerrettigöl	II. 184. 970
Meerſalz	I. 529
Meerwaſſer	I. 384
Meerzwiebeleſſig	II. 759
Meerzwiebelextract	I. 744
Meerzwiebelharz	II. 485
Meerzwiebelhonig	II. 549
Mehl	I. 459
Mehlkalk	I. 466
Mekkabalſam	II. 502
Mekonin	II. 289. 312
Mekonſäure	II. 289. 301
Melam	II. 104
Melamin	II. 104
Melanochin	II. 904
Melaſſe	II. 516
Melon	II. 104
Melilotenöl	II. 208
Melilotenſtearopten	II. 208
Melilotin	II. 208
Melis	II. 518
Meliſſenöl	II. 209
Meliſſenwaſſer	I. 395
Menakan	II. 731
Menispermin	I. 681
Mennige	II. 419
Menſchenmilch	II. 32
Menyanthin	I. 756
Mercaptan	II. 644
Mercaptum	II. 645
Meſit	II. 282
Meſoxalſäure	II. 1008
Meſſing	I. 621
Metaaceton	II. 522
Metagallusſäure	I. 123
Metallbuttern	I. 527
Metallenkönig	I. 342
Metallöle	I. 527
Metallſäuren	II. 334
Metallſafran	I. 347
Metamargarinſäure	II. 585
Metamekonſäure	II. 304
Metanaphthalin	II. 991
Metaphosphorſäure	II. 811
Metaweinſäure	II. 822
Metaweinſteinſäure	II. 822
Meth	II. 709
Methylal	II. 277
Methylen	II. 277
— benzoeſaures	II. 279
— eſſigſaures	II. 279
— kleeſaures	II. 279
— ſalpeterſaures	II. 279
— ſchwefelſaures	II. 279
Methylenäther	II. 278
Methylenhydrat	II. 277
Methylengas, ſalzſaures	II. 278
Methylenhydrat	II. 278
— einfach	II. 278
— wäſſeriges	II. 278
Methylenhydratgas	II. 278
Milch	II. 27. 955
— abgerahmte oder abgeſchöpfte	II. 28
Milchextract	II. 31
Milchſäure	II. 40
— ſublimirte	II. 41
— waſſerfreie	II. 41
Milchzucker	II. 530
Milchzucker-Krümmelzucker	II. 528
Milchzuckerſäure	II. 531
Mineralalkali	I. 93
Mineralgrün	I. 614
Mineralkermes	I. 357. II. 857
Mineralmohr	I. 829
Mineralpurpur	I. 435
Mineralquellen	I. 384
Mineralſäuren	II. 334
Mineralturpeth	I. 246. II. 821
Mineralwaſſer	I. 384
Mittel, gegenwirkende	II. 430
Mittelſalze, erdige	II. 336
— metalliſche	II. 336
Moder	I. 84

Digitized by Google

	Seite
Möhrengelb	II. 375
Mörtel	I. 469. II. 997
— chemischer	I. 469. II. 998
— hydraulischer	I. 469. II. 998
— mechanischer	I. 469. II. 998
Mohnkopfextract	II. 931
Mohnöl	II. 123
Mohnsäure	II. 301
Mohr, mineralischer	I. 829
— vegetabilischer	I. 483. 850
Mohrrübensaft, eingedickter	II. 625
Molken	II. 28. 34
— süße	II. 35
— — Hoffmann's	II. 35
Molybdän	II. 738
Molybdänchlorid	II. 741
Molybdänchlorür	II. 741
Molybdänjodid	II. 741
Molybdänjodür	II. 741
Molybdänoxyd	II. 739
— blaues	II. 741
— molybdänsaures	II. 741
Molybdänoxydhydrat	II. 739
Molybdänoxydsalze	II. 739
Molybdänoxydul	II. 738
Molybdänoxydulhydrat	II. 738
Molybdänoxydulsalze	II. 738
Molybdänsäure	II. 740
Molybdänsulfid	II. 741
Molybdänsulfuret	II. 741
Molybdänsuperchlorid	II. 741
Molybdänsupersulfid	II. 741
Moment, chemisches	II. 804
Morin	II. 372
— weißes	II. 373
Morphin	II. 289. 980
— citronensaures	II. 298
— essigsaures	II. 298. 981
— mekonsaures	II. 297
— salpetersaures	II. 298
— salzsaures	II. 298
— schwefelsaures	II. 297
— — saures	II. 298
Morphinsalze	II. 296
Morphium	II. 289. 980
Morsellen	II. 536
Moschus, künstlicher	II. 244
Moschusharz	II. 474
Moscovade	II. 516
Most	II. 609
Mucin	II. 49
Mückenleim	II. 119
Mützenpulver	II. 833
Mundschleim des Menschen	II. 68
Murexan	II. 1008
Murexid	II. 1008
Musivgold	II. 616
Muskatbalsam	II. 136
Muskatenblüthenöl (ätherisches)	II. 207
— (fettes)	II. 138
Muskatennußöl (ätherisches)	II. 211
— (fettes)	II. 135. 211
Muskatennußstearopten	II. 211
Muskatenöl	II. 136
Muskatenölstearopten	II. 207
Muß	II. 428. 625
Mutterharz	II. 509
Mykomelinsäure	II. 1008
Myricin	II. 157
Myrioſpermin	II. 994
Myroranth	II. 980
Myroxin	II. 994
Myroxylin	II. 994
Myrrhe	I. 724. II. 508
Myrrhenextract	I. 724. II. 930
Myrrhengummi	I. 725
Myrrhenharz	I. 725. II. 473. 492
Myrrhenliquor	II. 319
Myrrhenöl	II. 211
Myrrhenweichharz	II. 492

N.

	Seite
Naphtha	II. 69. 336
Naphthalin	I. 491. II. 284. 979
Naphthalinsäure	II. 285
Naphthalinschwefelsäure	II. 285
Naphthen	II. 832
Narcein	II. 289. 310
Narceinsalze	II. 311
Narcissengelb	II. 373
Narcotin	II. 289. 305
— essigsaures	II. 307
— salzsaures	II. 307
— schwefelsaures	II. 307
Narkotinsalze	II. 307
Nasenschleim	II. 68
Natrium	II. 95
Natriumamalgam	II. 97

Digitized by Google

	Seite
Natriumamid	II. 97. 103
Natriumgoldchlorid	I. 352
Natriumoxyd	II. 96
Natriumplatinchlorid	II. 399
Natriumplatinchlorür	II. 399
Natriumsuboxyd	II. 96
Natriumsuperoxyd	II. 96
Natrum	II. 94
— boraxsaures	I. 47
— chlorsaures	I. 525
— essigsaures	I. 25. II. 763
— harnsaures	II. 696
— kohlensaures	I. 93. II. 785
— — anderthalb-	I. 99. II. 786
— — doppelt-	I. 97. II. 786
— — einfach	I. 93. II. 456
— — saures	I. 97. II. 786
— — trocknes gereinigtes	I. 96. II. 556
— phosphorsaures	I. 191. II. 813
— — saures	I. 192. II. 813
— salpetersaures	I. 160
— salzsaures	I. 529
— schwefelsaures	I. 217
— — saures	I. 220
— — zweifach	I. 220
— unterchlorigsaures	I. 596
Natrumalaun	I. 231
Natrum-Ammoniak, phosphorsaures	II. 813
Natrum-Kali, weinsteinsaures	I. 261
Natrumsalze	II. 94
Natrumseife	II. 564
Natrumweinstein	I. 261
Naturblau	II. 371
Neapelgelb	II. 427
Neapolitanergelb	II. 427
Nelkenöl	II. 192. 970
Nelkensäure	II. 194. 970
Nelkenstearopten	II. 194
Neroliöl	I. 394. II. 186
Neusilber	II. 100
Nickel	II. 97
Nickeloxyd	II. 99
Nickeloxydhydrat	II. 99
Nickeloxydsalze	II. 99
Nickelsalze	II. 99
Nickelsuperoxyd	II. 99
Nicotianin	I. 727
Nicotin	I. 726 II. 930
Nicotinsalze	I. 726
Nieswurzelextract	I. 701. 704
Nieswurzelharz	II. 492
Nitrobenzid	II. 768
Nußöl	II. 128

O.

Ochroit	II. 730
Ochsengalle	I. 766. II. 936
Ochsenklauenöl	II. 141
Ochsenmarkfett	II. 145
Ochsentalg	II. 147
Öl, brandiges	I. 16
— brenzliches	I. 16
— flüssiges	II. 111
— philosophisches	II. 241
— phosphorhaltiges	II. 368
Öle	II. 105. 959
— ätherische	II. 105. 160
— — sauerstofffreie	II. 168
— — — sauerstoffhaltige	II. 168
— ausgepreßte	II. 105
— austrocknende	II. 109
— brandige	II. 105
— brenzliche	II. 234
— destillirte	II. 160
— empyreumatische	II. 105
— fette	II. 105
— flüchtige	II. 160
— gekochte	II. 149
— infundirte	II. 109. 130
Ölfirnisse	II. 511
Ölgas	I. 490. II. 118
Ölgasbrenzöl	II. 244
Ölhydrate	II. 169
Ölkuchen	II. 106
Ölsäure	II. 573
Ölschwefelsäure	II. 584
Ölseife	II. 564
— harte	II. 566
— medicinische	II. 567
Ölsüß	II. 533
Öltheer	II. 117
Ölzucker	II. 533
Oenanthsäure	II. 93. 977
— wasserfreie	II. 93
Oenanthsäureäther	II. 93
Oenanthsäurehydrat	II. 93
Oenanthsäurenaphtha	II. 93
Ofenbruch	I. 521. II. 715

Digitized by Google

	Seite
Olein	II. 111
Oleon	II. 118
Olivenöl	II. 131
Operment	I. 414
Opian	II. 305
Opiate	II. 534
Opium	II. 289. 979
Opiumextract	I. 728. II. 931
Opiumharz	II. 314
Opiumsäure	II. 301
Opiumsalz. Gregory'sches	II. 310
Opiumtinkturen	II. 675
Opiumwasser	II. 315
Opodeldoc	II. 571
Opopanargummi	II. 510
Orangeblüthenöl	II. 186
Orangenblüthenwasser	I. 394
Orcein	II. 381
Orcin	II. 381
Orlean	II. 376
Orleangelb	II. 376
Orseille	II. 380
Orseilleroth	II. 377
Osmazom	I. 807
Osmium	II. 407
Osmiumchlorid	II. 408
Osmiumchlorür	II. 408
Osmium-Jrid	II. 403
Osmiumoxyd	II. 408
— blaues	II. 408
Osmiumoxydul	II. 408
Osmiumsäure	II. 408
Osmiumsalze	II. 408
Osmiumsesquichlorid	II. 408
Osmiumsesquichlorür	II. 408
Osmiumsesquioxydul	II. 89
Oxalnaphtha	II. 1008
Oxalursäure	II. 90
Oxalweinsäure	II. 90
Oxamethan	II. 280
Oxamethylan	II. 89. 103
Oxamid	I. 673
Oxyacanthin	I. 600
Oxychlorsäure	II. 333
Oxydation	II. 334
Oxydationsstufen	II. 333. 335
Oxyde	II. 335
Oxydule	II. 982
Oxymorphium	

P.

	Seite
Packfong	II. 100
Palladium	II. 403
Palladiumchlorid	II. 410
Palladiumchlorür	II. 410
Palladiumkaliumchlorid	II. 410
Palladiummohr	II. 409
Palladiumoxyd	II. 410
Palladiumoxydhydrat	II. 410
Palladiumoxydsalze	II. 410
Palladiumoxydul	II. 409
Palladiumoxydulhydrat	II. 409
Palladiumoxydulsalze	II. 410
Palmin	II. 126
Palminsäure	II. 126. 578
Papayasaft	II. 324
Papier	I. 656
Pappelknospenharz	II. 491
Pappelsalbe	II. 683
Parabansäure	II. 1007
Parabrenzzitronensäure	II. 790
Parachlorcyan	II. 774
Paracyan	II. 773
Paracyansäure	II. 773
Paraffin	I. 491. II. 265
Parakonsäure	II. 303
Paramenispermin	I. 682
Paramorphin	II. 289. 300
Paranaphthalin	II. 286
Paraphosphorsäure	I. 158. II. 811
Paraweinsteinweinsäure	II. 91
Parmelgelb	II. 376
Parmelroth	II. 385
Pasten	II. 346. 351
Pastoharz	II. 467
Pech, burgundisches	II. 462
— gelbes	II. 462
— schwarzes	II. 462
Pechblende	II. 742
Pectin	I. 809
Perlmaterie	I. 352
Perlsalz	I. 193
Peruvin	II. 993
Petersilienöl	II. 212
Petersilienölhydrat	II. 212
Petersilienstearopten	II. 212
Peucedanin	I. 710
Peucil	II. 227
Pfälzerweine	II. 704

Digitized by Google

	Seite
Pfefferharz	II. 402
Pfefferminzöl	II. 209
Pfefferminzstearopten	II. 210
Pfefferminzzeltchen	II. 537
Pfefferöl	II. 212
Pferdebalsfett	II. 145
Pferdemark	II. 145
Pferdeschmalz	II. 145
Pfirsichblätteröl	II. 206
Pfirsichkernöl	II. 206
Pflanzenalkali	I. 85
Pflanzenalkaloide	II. 336
Pflanzenblau, chemisches	II. 371
Pflanzenbutter	II. 135
Pflanzeneiweiß	II. 319. 324
Pflanzenfaser	I. 652
Pflanzengallert	I. 809
Pflanzengeist	II. 160
Pflanzenkohle	I. 474
Pflanzenleim	I. 760
Pflanzenmilch	II. 42
Pflanzensäfte, eingedickte	I. 643
Pflanzenschleim	I. 761. II. 61
Pflanzenwachs	II. 707
Pflaster	I. 622
— englisches	I. 630
— gummiharziges	I. 623
— nürnberger	I. 628
Pflaumengummi	II. 64
Phen	II. 256
Phlorrhizin	I. 728. II 932
Phocenin	II. 580
Phocensäure	II. 580
Phönicin	II. 848
Phosgengas	I. 75
Phosgensäure	I. 75. 527
Phosphor	II. 351. 983
— baldwinischer	I. 160
Phosphorbarium	II. 307
Phosphorberyllium	II. 600
Phosphorblei	II. 426
Phosphorcalcium	I. 473. II. 366
Phosphorcerium	II. 731
Phosphorchlorid	II. 365
Phosphorchlorür	II. 364
Phosphoremulsion	II 368
Phosphorfeuerzeuge	II. 360
Phosphorglas	I. 183
Phosphorgold	I. 434

	Seite
Phosphoriod	I. 854
Phosphoriridium	II. 407
Phosphorkalium	II. 366
Phosphorkobalt	II 27
Phosphorkupfer	I. 619
Phosphorliniment	II. 368
Phosphormetalle	II. 367
Phosphormolybdän	II. 741
Phosphornatrium	II. 366
Phosphornickel	I. 100
Phosphorosmium	II. 409
Phosphoroxyd	II. 360. 984
— rothes	II. 360. 985
— weißes	II. 361
Phosphoroxydhydrat	II. 985
Phosphorplatin	II. 400
Phosphorsäure I. 182.	II. 353. 810
— flüssige concentrirte	I. 183
— glasartige	I. 187. II. 811
— verglaste	I. 183
— wasserleere	I. 187
Phosphorsäurehydrat	I. 187
Phosphorschwefel	II. 365
Phosphorschwefelkalium	II. 366
Phosphorselen	II. 755
Phosphorsoda	I. 191
Phosphorstickstoff	II. 361
Phosphorstrontium	II. 367
Phosphortitan	II. 733
Phosphorwasserstoff	II. 361
— fester	II. 361
— hydriodsaurer	II. 364
Phosphorwasserstoffgas	II. 361
— selbstentzündliches	II. 361
— nicht selbstentzündliches	II. 361
Phosphorwolfram	II. 738
Phosphorzink	II. 729
Phosphorzinn	II. 617
Phytokoll	II. 69
Pigment	II. 379
Pikamar	II. 270
Pikamarkali	II. 271
Pikrolichenin	I. 758
Pikromel	I. 767
Pikroterin	I. 681
Pikroranth	II. 950
Pillen	II. 367
— immerwährende	I. 343
Pimpinellextract	I. 729

Digitized by Google

	Seite
Pininſäure	II. 463
Piperin	I. 729
Pittakall	II. 273
Platin	II. 389. 986
Platinamalgam	II. 401
Platinarſen	II. 401
Platinchlorid	II. 398
— ſalzſaures	II. 398
Platinchlorür	II. 398
Platinchlorürammoniak	II. 986
Platinirung anderer Metalle	II. 987
Platinkalium	II. 401
Platinkohle	II. 394
Platinmohr	II. 394
Platinoxyd	II. 396
— ſalpeterſaures	II. 397
— ſchwefelſaures	II. 397
Platinoxydkali	II. 397
Platinoxydſalze	II. 397
Platinoxydul	II. 396
Platinoxydulkali	II. 397
Platinoxydulſalze	II. 397
Platinſalmiak	II. 399
Platinſchwamm	II. 389
Platinſchwarz	II. 394
Platintiegel	II. 401
Pollenin	I. 658
Polychreſtſalz	I. 261
— Glaſer's	I. 159
Polychroit	I. 648
Polygalaſäure	I. 791
Pomeranzenblüthenöl	II. 186
Pomeranzenblüthenſtearopten	II. 187
Pomeranzenblüthenwaſſer	I. 394
Pomeranzenſchalenextract	I. 666
Pomeranzenſchalenöl	II. 186
Populin	I. 741
Porcellan	I. 317
— Reaumür'ſches	II. 592
Porphyroxin	II. 289. 316
Porſchöl	II. 207
Potaſche	I. 85
— calcinirte	I. 85
— rohe	I. 85
Potaſſium	II. 12
Präcipitat, rother	I. 821. 828
— weißer	I. 556
Probirnadeln	I. 405
Probirſtein	I. 405
Provenceröl	II. 131
Pſeuderythrin	II. 378
Pſeudomorphin	II. 300
Pſeudotorin	II. 69. 922
Pulſatillextract	I. 730. II. 932
Pulver, engliſches	I. 592
— James'	I. 355
— Poter's (gegen die Schwindſucht)	I. 355
— weißmachendes	I. 838
Purgirkörner	II. 127
Purpur, mineraliſcher	I. 435
Purpuramid	II. 1009 f.
Purpurſäure	II. 697. 1008
Pyrarin	II. 932
Pyrodigitalin	II. 249
Pyromekonſäure	II. 383
Pyrophor, Homberg's	I. 231
Pyrophore	II. 425 f.
Pyrophosphorſäure	II. 811
Pyrrhopin	II. 922

Q.

Quaſſiabitter	I. 731. II. 932
Quaſſienextract	I. 731. II. 932
Quaſſiin	II. 932
Quaſſit	II. 932
Queckenzucker	II. 533
Queckſilber	I. 812. II. 943
— auflösliches, Fuchſiſches	I. 195
— — Hahnemann's	I. 172
— blauſaures	I. 70
— eſſigſaures	I. 32
— phosphorſaures	I. 194
— ſalpeterſaures	I. 169. II. 448. 810
— ſalzſaures	I. 567
— verſüßtes	I. 567
— — Hartmann's eiſenhaltiges	I. 575
— — Schröder's ſilberhaltiges	I. 575
Queckſilberbromid	I. 459
Queckſilberbromür	I. 459
Queckſilberchlorid	I. 575. II. 449
— baſiſches	I. 582
Queckſilberchlorür	I. 567
Queckſilberiodid	I. 866
Queckſilberiodür	I. 866
Queckſilberiodüriodid	I. 867

Digitized by Google

	Seite
Queckſilberkalk, Black's aſchgrauer	I. 819
Queckſilbermercaptid	II. 634
Queckſilberöl	I. 246
Queckſilberoxychlorid	I. 582
Queckſilberoxyd	I. 821. II. 943
— ameiſenſaures	I. 827
— eſſigſaures	I. 33
— kleeſaures	I. 827
— knallſaures	I. 826
— kohlenſaures	I. 826
— phosphorſaures	I. 195
— — ſaures	I. 195
— ſalpeterſaures	I. 175. II. 448
— ſalzſaures	I. 575
— ſauerkleeſaures	I. 827
— ſchwefelſaures	I. 245
— — baſiſches	I. 245
— — ſaures	I. 246
— weinſteinſaures	I. 827
Queckſilberoxyd-Oxydul, ſalpeterſaures	II. 449
Queckſilberoxydſalze	I. 825
Queckſilberoxydul	I. 818
— eſſigſaures	I. 32
— kohlenſaures	I. 826
— phosphorſaures	I. 195
— ſalpeterſaures	I. 169. II. 448
— — drittelbaſiſches	II. 810
— ſalzſaures	I. 567
— ſchwefelſaures	I. 245
Queckſilberoxydulſalze	I. 820
Queckſilberpflaſter	I. 635
Queckſilberpräcipitat, Saunder's grauer	I. 819
— rother	I. 821
— weißer	I. 586. 828. II. 911
Queckſilberſalbe, gelbe	II. 683
— graue	II. 680
— Louvrier's	II. 682
Queckſilberſalpeter	I. 169
Queckſilberſalz, ameiſenſaures	I. 827
Queckſilberſeife	I. 635
Queckſilberſesquiiodid	I. 866
Queckſilberſublimat, ätzender	I. 575. II. 449. 910
Queckſilbervitriol	I. 245
Quellſäure	I. 650
Quellſatzſäure	I. 650
Quellwaſſer	I. 382
Quendelöl	II. 216
Quercitron	II. 373
Quercitronengelb	II. 373
Quickbrei	I. 837
Quinteſſenz	II. 672
Quittenbrod	I. 812
Quittengelée	I. 812
Quittenſamenſchleim	II. 66
Quittenſchleim	II. 61. 66
Quittenſyrup	II. 542

R.

Raffinade	II. 518
Rainfarnextract	I. 754
Rainfarnöl	II. 223
Ranzigwerden der Öle	II. 109
Raſeneiſenſtein	I. 193
Ratanhaextract	I. 734
Ratanhagerbſtoff	II. 650
Ratanhaſäure	I. 734
Rauſchgelb	I. 414
Rautenöl	II. 215
Reagentien	II. 430
— auf naſſem Wege	II. 430
— — trocknem —	II. 430. 445
Reagenzpapier, blaues	II. 442
Realgar	I. 413
Reduction	II. 333
Regenwaſſer	I. 382
Reif	II. 707
Reisſäure	II. 40
Reisblei	II. 484
Repsöl	II. 133
Retinaphtha	II. 991
Retinol	II. 999
Retinyl	II. 991
Rhabarbarin	I. 735. 933
Rhabarberbitter	I. 735
Rhabarberextract	I. 734. 933
Rhabarbergelb	I. 735. II. 373. 933
Rhabarberpapier	II. 445
Rhabarberſäure	I. 735. II. 934
Rhabarberſtoff	I. 735. II. 934
Rhabarbertinktur	II. 445. 676. 1005
Rheïn	II. 373. 933
Rheinweine	II. 704
Rhodium	II. 403. 411
Rhodiumchlorid	II. 412
Rhodiumchlorür	II. 412

Digitized by Google

	Seite
Rhodiumoxyd	II. 412
Rhodiumoxydhydrat	II. 412
Rhodiumoxydsalze	II. 412
Rhodiumoxydul	II. 412
Rhodiumsalze	II. 412
Rhodizonsäure	II. 953
Ricinölsäure	II. 577
Ricinsäure	II. 577
Ricintalgsäure	II. 577
Ricinusbrenzöl	II. 244
Ricinusöl	II. 123
Ricinusölseife	II. 578
Riechsalz, englisches	I. 536
Riechstoff	II. 160
Roccellsäure	II. 380
Römischkümmelsamenöl	II. 203
Röthelkreide	I. 320
Roheisen	I. 772. II. 938
Rohrzucker	II. 505
Rohschwefel	II. 629
Rohzucker	II. 516
Roob	II. 625
Rosenconserve	II. 535
Rosenelaeopten	II. 213
Rosenholzöl	II. 212
Rosenhonig	II. 548
Rosenöl	II. 213
Rosenstearopten	II. 213
Rosentinctur	II. 444. 677
Rosenwasser	I. 395
Rosmarinkampher	II. 215
Rosmarinöl	II. 214
Roßschwefel	II. 631
Rost, edler	I. 611
Rotheisenstein	I. 783
Rothsäure	II. 644
Rothstein	I. 320
Rubine, künstliche	II. 596. 998
Rubinglas	II. 596
Rubinsäure	II. 659
Rüböl	II. 133
Rubsenöl	II. 133
Rum	I. 296
Rumicin	I. 736
Runkelrübenzucker	II. 524
Rusiochin	II. 904
Ruß	II. 286
Rutilin	I. 740

S.

	Seite
Sabadillin	I. 702
Sabadillsäure	I. 705. II. 581
Säfte, eingedickte	II. 625
Säuerlinge	I. 385
Säure, antimonige	I. 349
— arsenige	I. 408. II. 874
— brandige	I. 16
— chlorige	I. 519. 600
— erythrische	II. 1006
— hydrothionige	I. 132
— iodige	I. 853. 856
— mechlorige	II. 313
— ölartige des Opiums	II. 313
— pectische	I. 108
— phosphorige	I. 190
— salpetrige	I. 150. II. 804
— schweflige	I. 211
— — schwefelsaure	II. 815
— — wässerige	I. 213
— selenige	II. 753
— tellurige	II. 745
— unterchlorige	I. 518
— — Balard's	I. 600
— unterphosphorige	I. 191
— unterschweflige	I. 214
— Berthollet's zooinische	I. 79. 82
Säuren	II. 333
— anorganische	II. 334
— harzige	II. 461
— organische	II. 384
Saflorgelb	II. 373
Saflorroth	II. 385
Safranextract	I. 691
Safranöl	II. 203
Safrantinktur	II. 677
Saftgrün	II. 386. 543
Sagapenumgummi	II. 510
Sagapenumharz	II. 468
Sago	I. 336
Salbe, flüchtige	II. 561
Salbeikampher	II. 225
Salbeiöl	II. 215
Salbeistearopten	II. 215
Salben	II. 679. 1005
Salicin	I. 739
Salmiak	I. 533. II. 436
— braunschweiger	I. 535
— fixer	I. 544

Digitized by Google

	Seite
Salmiak, Glauber's geheimer	I. 215
— grauer	I. 535
— schwärzlicher	I. 535
— weißer	I. 535
Salmiakblumen	I. 535
Salmiakgeist	I. 323
— weiniger	I. 327
Salpeter	I. 155. II. 457
— cubischer	I. 160
— feuerbeständiger	I. 87
— flammender	I. 154
Salpeter (die)	I. 148
Salpeteräther	II. 81
Salpeterätherſäure	II. 959
Salpetererde	I. 155
Salpetergas	I. 151
— dephlogistisirtes	I. 152
Salpetergeist, saurer	I. 141
— versüßter	II. 87
Salpeternaphtha	II. 81
Salpeterſäure	I. 141. II. 431. 803
— gefärbte rauchende	I. 143
Salpeterſtoff	II. 100
Salpeterſtoffgas	II. 202
Salſeparin	I. 744
Salz, Derosne'sches	II. 305
— engliſches	I. 224
— flüſſiges, flüchtigöliges	I. 327
— microcosmiſches	I. 193. II. 456
— der Weisheit	I. 586
Salzäther	II. 74
— leichter	II. 74
— schwerer	II. 74
Salzbasen	II. 334
— alkaliſche	II. 335
Salze, aconitſaure	II. 921
— äpfelſaure	II 798
— ameiſenſaure	I. 119
— amygdalinſaure	II. 969
— antimonigſaure	I. 350
— antimonſaure	I. 351
— arſenigſaure	I. 410
— arſenikſaure	I. 412
— aſparaginſaure	I. 666
— baldrianſaure	II. 396
— benzoeſaure	I. 44. II. 767
— bromſaure	I. 456
— butterſaure	II. 580
— catechuſaure	II. 658

	Seite
Salze, chelidonſaure	II. 923
— chlorigſaure	I. 600
— chlorſaure	I. 590
— chromſaure	I. 605
— citronenſaure	I. 114
— crotonſaure	II. 581
— cyanurſaure	II. 698
— delphinſaure	II. 580
— elaidinſaure	II. 578
— elainſaure	II. 577
— eſſigſaure	I. 15
— fumarſaure	I. 697
— gallertſaure	I. 811
— gerbſaure	II. 654
— goldſaure	I. 433
— harnſaure	II. 696
— japonſaure	II. 659
— indigblauſchwefelſaure	I. 847
— indigblauunterſchwefelſaure	I. 847
— indigſaure	I. 850
— iodſaure	I. 856
— käſeſaure	II. 37
— kampherſaure	II. 233
— katechuſaure	II. 658
— kieſelſaure	II. 586
— kleeſaure	I. 179
— kohlenſaure	I. 74
— kohlenſtickſtoffſaure	I. 849
— krokonſaure	II. 16
— krotonſaure	II. 581
— mandelſaure	II. 152
— margarinſaure	II. 576
— mekonſaure	II. 303
— metamekonſaure	II. 304
— milchſaure	II. 41
— molybdänſaure	II. 744
— nelkenſaure	II. 194
— ölſaure	II. 577
— osmiumſaure	II. 408
— oxychlorſaure	I. 521
— palminſaure	II. 578
— paracyanſaure	II. 723
— paramekonſaure	I. 344
— paraphosphorſaure	I. 188
— phocenſaure	II. 580
— phosphorſaure	I. 188
— pininſaure	II. 464
— platinſaure	II. 397
— polygalaſaure	I. 749

Digitized by Google

	Seite
Salze, purpursaure	II. 697
— pyromekonsaure	II. 804
— ricinsalgsaure	II. 578
— rubinsaure	II. 659
— sabadillsaure	II. 581
— salpetersaure	I. 148
— salpetrigsaure	I. 151
— salzsaure	I. 527
— schwefelmethylensaure	II. 280
— schwefelsaure	I. 209. 215
— selenigsaure	II. 753
— selensaure	II. 754
— silvinsaure	II. 464
— spiroilsaure	II. 222
— stearinsaure	II. 574
— talgsaure	II. 574
— tanningensaure	II. 658
— tantalsaure	II. 734
— tellurigsaure	II. 745
— tellursaure	II. 746
— titansaure	II. 733
— unterchlorigsaure	I. 519. 601
— vanadinsaure	II. 751
— vitriolsaure	I. 209
— wolframsaure	II. 736
— zinnsaure	II. 609
— zitronensaure	I. 114
Salzgeist, saurer	I. 136
— versüßter	II. 76. 78
Salzgrundlagen	II. 334
Salznaphtha	II. 74
— leichte	II. 74
— schwere	II. 74. 77
— süße	II. 77
Salzöl	II. 77
Salzsäure	I. 136. II. 431. 800
— dephlogistisirte	I. 512
— oxydirte	I. 512
— — wässerige	I. 515
Salzsoolen	I. 530
Salzwasser	I. 385
Samenmilch	II. 146
Sandaracin	II. 468
Sandarakharz	II. 468
Sandelroth	II. 384
Sandrach	I. 413
Santalin	II. 384
Santonin	I. 741
Saponification	II. 562
Saponin	I. 743
Sapphir	I. 316
Sarcocollin	I. 720
Sarsaparillextract	I. 744
Sassafrasöl	II. 216
Sassafrasstearopten	II. 216
Satzmehl	II. 331
Sauerhonig	II. 546. 549
Sauerkleesäure	I. 176. II. 432
Sauerkleesalz	I. 179
Sauerstoff	II. 325
Sauerstoffgas	II. 325
Sauerstoffsäuren	II. 334
Sauerstoffäther	I. 310
Sauerwasser	I. 385
Scammonium	II. 510
Scammoniumharz	II. 479
Scaptin	I. 693
Schafgarbenextract	I. 723
Schafgarbenöl	II. 211
Schafmilch	II. 32
Scheel	II. 735
Schellack	II. 468
Schieferweiß	I. 109
Schierlingsextract	I. 686
Schierlingspflaster	I. 634
Schießpulver	I. 158
Schiffspech	II. 462
Schiffstheer, trockner	II. 990
Schillerstoff	I. 705
Schlangenwurzelöl	II. 216
Schlangenwurzelwasser	II. 216
Schleim	II. 65
— der Gallenblase	II. 68
— der Harnwege	II. 68
Schleime	II. 61. 958
Schleimharze	II. 507
— balsamische	II. 507
— scharfe	II. 507. 510
— stinkende	II. 507. 508
Schleimsäure	II. 531. 959
Schleimzucker	II. 515. 530
Schlickern der Milch	II. 30
Schmelztiegel	I. 317
— passauer	I. 484
Schmiedeeisen	I. 774
Schmierseife	II. 563
Schmierseifen	II. 561
Schminkläppchen	II. 382

Digitized by Google

	Seite
Schnellfluß, Beaumé's	I. 158
Schöllkrautextract	I. 679. II. 922
Schriftgießermetall	II. 427
Schrot	II. 428
Schusterpech	II. 462
Schwaden, feurige	I. 489
Schwämme, gebrannte	I. 482
Schwalbenwurzelharz	II. 468
Schwamm, gerösteter	I. 483
Schwammkohle	I. 482
Schwammzucker	II. 528
Schwarzerz	II. 61
Schwarzkohle	I. 484
Schwarzkupfer	I. 608
Schwarzmangan	II. 55
Schwarzmanganerz	II. 61
Schwarzpappelknospenharz	II. 468
Schwefel	II. 629. 1003
— gefällter	II. 634
— gelber	II. 630
— gereinigter	II. 633
— grauer	II. 631
— hydrogenirter	I. 132
Schwefelabbrände	II. 631
Schwefeläther	I. 278. II. 434
Schwefelätheralkohol	I. 290
Schwefelalkohol	II. 639. 1003
Schwefelammonium	I. 328. II. 437
— erstes	I. 328
— hydrothionsaures	II. 328
— zweites	I. 330
Schwefelantimon	I. 355. II. 852
— drittes	I. 363. II. 851
— einfaches oder gewöhnliches	I. 355
— zweites	I. 363
Schwefelantimon-Schwefelnatrium	II. 649
Schwefelarsen, gelbes	I. 414
— rothes	I. 413
— schwarzes	I. 413
Schwefelarsen-Schwefelnatrium	II. 650
Schwefelbalsam	II. 151. 174
— einfacher oder fetter	II. 151
— Ruland's	II. 151
Schwefelbalsamseife	II. 152
Schwefelbaryum	I. 448
Schwefelberyllium	II. 600
Schwefelblausäure	I. 58. II. 775
Schwefelblei	II. 426. 648
Schwefelblumen	II. 630
Schwefelblumen, gewaschne	II. 633
Schwefelcalcium	I. 470
— antimonschwefliges	I. 370
— erstes	I. 470
Schwefelcerium	II. 731
Schwefelchlorid	II. 646
Schwefelchlorid-Zinnchlorid	II. 1004
Schwefelchrom	I. 607
Schwefelcyan	I. 58. II. 105. 775
Schwefelcyanammonium	II. 775
Schwefelcyankalium	II. 775
Schwefelcyanmetalle	I. 59. II. 105
Schwefelcyanwasserstoffsäure	II. 775
Schwefeleisen	I. 790. II. 941
— achtel	I. 793
— achtsiebentel	I. 794
— anderthalb	I. 794
Schwefeleisen, doppelt	I. 792
— einfach	I. 792
Schwefelgas	II. 633
Schwefelgeist, flüchtiger	I. 213. 330
— rauchender	I. 330
Schwefelharz	II. 638
Schwefelkadmium	II. 3
Schwefelkalium	II. 17. 954
— dreifach oder drittes	II. 17
— einfach oder erstes	II. 21
— fünftes	II. 22
— hydrothionsaures	II. 23
— sechstes	II. 22
— siebentes	II. 19
— viertes	II. 22
— zweites	II. 22
Schwefelkalk	I. 470
Schwefelkiesel	II. 580
Schwefelkobalt	II. 27
Schwefelkohlensalze	II. 644
Schwefelkohlenstoff	II. 639. 1003
Schwefelkohlenstoffmetalle	II. 644
Schwefelkupfer	I. 619. II. 648
— doppelt	I. 619
— einfach	I. 619
Schwefelleber	II. 17. 954
— flüchtige	I. 330
Schwefelmagnesium	II. 47
Schwefelmangan	II. 60
Schwefelmetalle	II. 22. 648. 1004
— schwefelwasserstoffsaure	I. 127
Schwefelmethylensäure	II. 250

Digitized by Google

	Seite
Schwefelmilch	II. 634
Schwefelmolybdän	II. 741
Schwefelnatrium	II. 648
— antimonschwefliges	I. 364
— schwefelantimonsaures	I. 364
Schwefelnickel	II. 100
Schwefelpalladium	II. 410
Schwefelphosphor	II. 646
Schwefelplatin	II. 400
— doppeltes	II. 400
— einfaches	II. 400
Schwefelquecksilber	I. 829
— doppelt	I. 829
— einfach oder erstes	I. 829
— zweites	I. 829
Schwefelquecksilber-Schwefelnatrium	II. 650
Schwefelrhodium	II. 412
Schwefelsäure	I. 201. II. 814
— concentrirte	I. 205
— — reine	I. 207
— nichtrauchende englische	I. 201. II. 815
— indigblaue	I. 846
— nordhäuser	I. 203
— rauchende sächsische	I. 201
— rectificirte	I. 206. II. 432
— wasserfreie	I. 204
Schwefelsalz, Schlippe'sches	I. 364. II. 649
— Stahl's	I. 214
Schwefelsalze	II. 23. 649
Schwefelschlacke	II. 631
Schwefelselen	II. 755
Schwefelsenfsäure	II. 220. 973
Schwefelspießglanz	I. 355
— rother	I. 357
Schwefelspießglanzkalk	I. 370
Schwefelstickstoff	II. 645
Schwefeltantal	II. 735
Schwefeltellur	II. 749
Schwefeltitan	II. 733
Schwefeluran	II. 743
Schwefelvanadin	II. 751
Schwefelwasser	I. 385
Schwefelwasserstoff	I. 124
Schwefelwasserstoffcyan	II. 105
Schwefelwasserstoffsäure	I. 124. II. 796
Schwefelwasserstoffschwefelcalcium	II. 898
Schwefelweinsteinsäure	II. 822
Schwefelwolfram	II. 737
Schwefelzink	II. 728
Schwefelzinn	II. 615. 648. 1001
— Anderthalb-	II. 615
— Doppelt-	II. 615
— Einfach-	II. 615
Schwefelzirkon	II. 599 f.
Schweinefett	II. 143
Schweinefettbrenzöl	II. 244
Schwererde	I. 442
— kohlensaure	I. 100
— salzsaure	I. 539
— schwefelsaure	I. 221
Schwerspath	I. 221
Scillitin	I. 745
Sedativsalz	I. 45
Seesalz	I. 529
Seife	II. 561
— alikantische	II. 566
— französische	II. 566
— harte	II. 564
— gemeine harte	II. 564
— marmorirte	II. 566 f.
— medicinische	II. 567
— saure	II. 587
— spanische	II. 566
— Starkey'sche	II. 582
— venetianische	II. 566
— weiche	II. 563
Seifen, harte	II. 561
— Kämpfische	I. 373
— weiche	II. 561
Seifenbalsam	II. 571
Seifenbildung	II. 562
Seifengeist	II. 453
Seifenleim	II. 563
Seifenöl	II. 241
Seifensiederfluß	II. 565
Seifenspiritus	II. 453
Seifenstoff	I. 648. 743
Seignettesalz	I. 261
Selen	II. 752
Selenberyllium	II. 600
Selenit	I. 222
Selenkalium	II. 754
Selenmagnesium	II. 47
Selenmetalle	II. 755
Selenoxyd	II. 753
Selensäure	II. 753
Selenschwefel	II. 648

Digitized by Google

	Seite
Selenwasserstoffsäure	II. 754
— wässerige	II. 754
Semilor	I. 624
Senegaextract	I. 748
Senegaharz	I. 748
Senegalgummi	II. 64
Senegin	I. 747
Senföl (ätherisches)	II. 217. 971
— (fettes)	II. 134
Senfölammoniak	II. 219
Senfwasser	II. 218
Sennastoff	I. 750
Sennesblätterextract	I. 759
Sepienharz	II. 493
Sesamöl	II. 134
Sevenbaumöl	II. 215
Silber	I. 397
Silber, blausaures	I. 64
— salpetersaures	I. 161 II. 437. 809
— salzsaures	s. II. 907
Silberbäume	I. 405
Silberblick	I. 398
Silberglätte	II. 417
Silberglättpflaster	I. 625
Silberoxyd	I. 402
— essigsaures	II. 438
— kleesaures	I. 404
— knallsaures	I. 404
— salpetersaures	I. 161. II. 437. 809
— — geschmolzenes	I. 164
— sauerkleesaures	I. 404
— schwefelsaures	I. 233. II. 438
Silbersalpeter	I. 161. II. 437. 809
Silbersalze	I. 402
Silbervitriol	I. 253
Silicate	II. 586
Silicium	II. 587
Silvinsäure	II. 463
Sinapin	II. 219
Sinapisin	II. 972
Smalte	II. 27
Smaragd	II. 601
Soda	I. 93
— reine	II. 94
Sodasalz	I. 93
Solanin	I. 693
Solaninsalze	I. 695
Sonnenblumenöl	II. 130. 135
Spanischhopfenöl	II. 211
Spanischpfefferharz	II. 492
Species	II. 602
Speichelschleim	II. 68
Spiauter	II. 709
Spicköl	II. 221
Spierstaudenöl	II. 221. 973
Spießglanz	I. 338. 846
— schweißtreibender	I. 351.
— — ausgewaschner	I. 352 II. 851
— — unausgewaschner	I. 352
Spießglanzasche	I. 340. 346
Spießglanzblumen, silberfarbene	II. 344
Spießglanzbutter	I. 589
Spießglanzglas	I. 345. II. 850
— mit Wachs verbundnes	I. 347
Spießglanzkönig	I. 339
— gestirnter	I. 342
— medicinischer	I. 343
— zinnhaltiger	I. 342
Spießglanzleber	I. 347. 362
Spießglanzmorsellen, Kunkel's	II. 537
Spießglanzöl	I. 700
Spießglanzoxyd, salzsaures	I. 589
Spießglanzsafran	I. 345
Spießglanzsalpeter	I. 352
— eingedickter	I. 352
Spießglanzschlacken	I. 339
Spießglanzschnee	I. 344
Spießglanzschwefel, goldfarbener	I. 367 II. 859
— vom dritten Niederschlag	I. 367
— — ersten —	I. 366
— — zweiten —	I. 366
Spießglanzseife	I. 371
— flüssige	I. 373
Spießglanztinktur, Theden's	I. 24. 374
Spießglanztinkturen	I. 373
Spießglanzweine	I. 374
Spießglanzweinstein	I. 270
Spießglanzzinnober	I. 589
Spindelbaumöl	II. 135
Spiraeoyl	II. 221
Spiritus, abgezogens	II. 603
Spiroil	II. 221
Spiroilbaryum	II. 222
Spiroilcalcium	II. 222
Spiroilkalium	II. 222

Digitized by Google

	Seite
Spiröltmetalle	II. 221
Spiroilnatrium	II. 222
Spiroilsäure	II. 221
Spiroilsalze	II. 222
Spiroilwasserstoff	II. 221
Splintfaser	I. 654
Sprengkohlen	II. 594
Springkörneröl	II. 128 f.
Spritzkupfer	I. 609
Spundhefe	I. 763
Stabeisen	I. 774
Stachelbeerwein	II. 709
Stäbchen	II. 534
Stärke	I. 331
— blaue	II. 26
Stärkmehl	I. 331
Stärkmehlgummi	II. 65
Stärkmehlzucker	II. 526
Stärkzucker	II. 526
Stärkzuckerschwefelsäure	II. 905
Stahl	I. 788. II. 941
Stahlfugeln	I. 270
Stahlwasser	I. 385
Stahlwein	II. 705
Stangenschwefel	II. 630
Staphisain	I. 752
Staubkalk	I. 466
Stearin	II. 111
Stearinsäure	II. 573
Stearinschwefelsäure	II. 584
Stearon	II. 118
Stearopten	II. 168
Steincopal	II. 488
Steingut	I. 318
Steinkohlen	I. 484
Steinkohlenöl	II. 238
Steinöl	II. 235. 975
Steinsalz	I. 529
Stephanskörnerextract	I. 751
Sternanisharz	II. 488
Sternanisöl	II 184
Stickgas	II. 100
— oxydirtes	I. 152
Stickstoff	II. 100
Stickstoffbenzid	II. 708
Stickstoffkohle	I. 478. 491
Stickstoffoxydgas	I. 151
Stickstoffoxydul	I. 152
Stickstoffschwefel	II. 645
Stinkasant	II. 508
Stinkasantharz	II. 473
Stockfischleberöl	II. 140
Stocklack	II. 408
Stocklacksäure	II. 473
Stoff, adstringirender	II. 650
— flüchtiger d. Opiums	II. 315
— säurezeugender	II. 325
Stoffe, oxydirbare	II. 333
— verseifbare	II. 113
Stopfwachs	II. 168
Storax	II. 506
— flüssiger	II. 504
Strontian, kohlensaurer	I. 473
— salzsaurer	I. 474
Strontianerde	I. 473. II. 899
— salpetersaure	II. 899
Strontianerdehydrat	I. 473
Strontiansalze	I. 473
Strontium	I. 474
Strychnin	II. 618. 1001
— essigsaures	II. 1001
— jodsaures	II. 1001
— jodwasserstoffsaures	II. 1002
— salpetersaures	II. 622
— — neutrales	II. 622
— — saures	II. 622
— schwefelsaures	II. 1002
Strychninsalze	II. 621
Strychnossäure	II. 618
Sturmhutextract	I. 660. II. 920
Stutenmilch	II. 32
Styracin	II. 504
Sublimat	I. 581
Suboxyde	II. 335
Subrubrin	II. 589
Substanz, fette	II. 991
Substanzen, eudiometrische	II. 345
— fäulnißwidrige	I. 84
— hygrometrische	II. 345
Succion	II. 814
Succistekin	II. 993
Süß, Scheele'sches	II. 114
Süßerde	II. 600
Süßholzextract	I. 718. II. 929
Süßholzsaft	I. 718
Süßholzwurzelharz	II. 468
Süßholzzucker	I. 718
Sulfide	II. 639

	Seite
Sulfobenzid	II. 768
Sulfomethylan	II. 280
Sulfosinapin	II. 219
Sulfosinapisin	II. 972
Sulfurete	II. 639
Sulfuride	II. 639
Sumpfwasser	I. 383
Superoxyde	II. 335
Synaptas	II. 955
Syrup, einfacher	II. 539
— schwarzer	II. 516

T.

Tabackkampher	I. 727
Tabacksamenöl	II. 130
Tabacksextract	I. 725. II. 930
Tabascheer	I. 654
Tabaskir	I. 654
Tafellack	II. 469
Tafelseife	II. 566
Taffia	I. 296
Talcium	II. 47
Talg, reiner	II. 111
Talgarten	II. 147
Talgsäure	II. 513
Talgseife	II. 564
Talgstoff	II. 111
Talkerde	II. 44. 956
— gebrannte	II. 45
— kohlensaure	I. 101
— — neutrale	I. 104
— — zweifach-	I. 104
— reine	II. 45
— salzsaure	I. 547
— schwefelsaure	I. 224
Talkerdehydrat	II. 45
Talkerdesalze	II. 46
Tamarinden	II. 428 f.
Tamarindenmark	II. 428
Tamarindenmolken	II. 34
Tannate	II. 654
Tannin	I. 121. II. 650. 1004
Tanningensäure	II. 657
Tantal	II. 733
Tantaloxyd	II. 734
Tantalsäure	II. 734
Tantalsäurehydrat	II. 734
Tararacumextract	II. 755
Taurin	I. 770

Tellur	II. 744
Tellurbromid	II. 748
Tellurbromür	II. 748
Tellurchlorid	II. 747
Tellurchlorür	II. 748
Tellurjodid	II. 748
Tellurjodür	II. 749
Telluroxyd	II. 745
Telluroxydsalze	II. 746
Tellursäure	II. 745
Tellursulfid	II. 749
Templinöl	II. 223
Terpentin	II. 499
— canadischer	II. 501
— cyprischer	II. 501
— französischer	II. 500
— gekochter	II. 502
— gemeiner	II. 449
— straßburger	II. 500
— venetianischer	II. 500
— von Chio	II. 501
Terpentinfirnisse	II. 513
Terpentinöl	II. 223. 501. 973
— salzsaures	II. 226
Terpentinölhydrat	II. 226. 973
Terpentinstearopten	II. 226
Teufelsdreck	II. 508
Thebain	II. 300
Theer	II. 240
Theerwasser	II. 240
Thein	II. 896
Theriak	II. 534
Thermen	I. 384
Thialöl	II. 645. 830
Thierbrandöl	II. 245
Thierkohle	I. 477
Thieröl	II. 245
— ätherisches	II. 245
— brandiges	I. 81
— Dippel's	II. 245
Thierschleim	II. 69
Thiertheer	II. 245
Thionursäure	II. 1007
Thon	I. 316
Thonerde	I. 314
— salzsaure	I. 547
Thonsteine	I. 316
Thorerde	II. 601
Thorerdehydrat	II. 602

Digitized by Google

	Seite
Thorerdesalze	II. 602
Thorium	II. 602
Thran	II. 141
Thranseife, grüne	II. 564
Thymianöl	II. 227
Thymianstearopten	II. 227
Tinktur, dunkelblaue	II. 287
Tinkturen	II. 671
— ätherisch-ölige	II. 677
— einfache	II. 672
— harzige	II. 678
— narkotische	II. 675
— zusammengesetzte	II. 672
Tinte	II. 663
— blaue	II. 670
— gelbe	II. 670
— grüne	II. 670
— rothe	II. 669
Tinten, farbige	II. 669
— sympathetische	II. 671
Tischweine	II. 705
Titan	II. 731
Titanoxyd	II. 732
Titanoxydhydrat	II. 733
Titanoxydsalze	II. 733
Titanoxydul	II. 733
Titansäure	II. 732
Töpferthon	I. 316
Tolubalsam	II. 506
Tonkabohnen	II. 208
Torf	I. 485
Torfsubstanz	I. 485
Tor-Gummi	II. 64
Tormentillextract	I. 755
Traganth	II. 67
Traganth-Gummi	II. 64
Traganthschleim	II. 67
Traubenkernöl	II. 130
Traubensäure	I. 255
Traubenzucker	II. 525
Tressen, Lyoner	I. 622
Tronasalz	I. 90
Tropfen, Hoffmann's schmerzstillende	I. 290
— schwarze	II. 298
— Ward's weiße	I. 176
Tropfschwefel	II. 630
Tungsteinmetall	II. 735
Turpethwurzelharz	II. 479

	Seite
U.	
Übergähren	II. 51
Überiodsäure I. 856.	II. 949
Überiridiumchlorür	II. 406
Überiridiumoxyd	II. 406
Überiridiumoxydhydrat	II. 406
Überiridiumoxydul	II. 405
Übermangansäure	II. 57
Universalpflaster, Walter'sches	I. 629
Unterchlorsäure	I. 600
Unterharze	II. 460
Unterphosphorsäure	I. 190
Unterpikrotoxinsäure	I. 682
Unterschwefelsäure	I. 214
— indigblaue	I. 896
Upasgift	II. 1002
Uramil	II. 1007
Uramilsäure	II. 1008
Uran	II. 742
Uranchlorid	II. 743
Uranchlorür	II. 743
Uranit	II. 742
Uranocker	II. 742
Uranoxyd	II. 742 f.
— phosphorsaures	II. 742
Uranoxydsalze	II. 743
Uranoxydul	II. 742
Uranoxydulhydrat	II. 742
Uranoxydulsalze	II. 743
Uransalze	II. 743
Urerde	II. 598
Urethylan	II. 280
Uril (Morin's)	II. 686
Uril (Liebig's und Wöhler's)	II. 1007
Urin	II. 686
Uringeist	I. 82
Urinsäure	I. 693
Uroxin	II. 1009
V.	
Varecsoda	I. 850
Vanadin	II. 749
Vanadinoxyd	II. 750
— vanadinsaures	II. 750
Vanadinoxydhydrat	II. 750
Vanadinoxydsalze	II. 750
Vanadinsuboxyd	II. 749
Vanadinsäure	II. 750
Veilchensäure	II. 544

Digitized by Google

	Seite
Veilchensaft	II. 444
Veilchensyrup	II. 544
Veilchenwurzelharz	II. 492
Veratrin	I. 702
— medicinisches	II. 928
Verbrennen	II. 330
— dunkles	II. 330
Vermillon	I. 833
Verknistern der Salze	I. 531
Verkohlen	I. 474
Verkohlung	I. 16
Vermodern	I. 84
Verprasseln der Salze	I. 531
Verpuffen	I. 149
Verquicken	I. 837
Verseifung	II. 562
Verwesung	I. 83
Verwittern	I. 379
Violenwurzelharz	II. 492
Violin	I. 711. II. 544
Viscin	II. 494
Vitriol, grüner	I. 239
Vitriole	I. 210
Vitriolerde, ausgesüßte	I. 202
Vitriolnaphtha	I. 278
Vitriolöl	I. 201
— englisches	I. 203
— nordhäuser	I. 201
— sächsisches	I. 201
Vitriolölsäure	I. 201
Vitriolspiritus	I. 202. 209
Vogelleim	II. 119. 493
Vorlaß	II. 699

W.

Wachholderbeerenharz	II. 468
Wachholderbeerenkrümmelzucker	II. 528
Wachholderbeersaft, eingedickter	II. 626
Wachholderholzöl	II. 206
Wachholderkampher	II. 205
Wachholderöl	II. 204
Wachholderölhydrat	II. 205
Wachs	II. 155. 965
— japanisches	II. 159. 965
— weißes	II. 156
Wachsbutter	II. 230
Wachsfirniß	II. 156
Wachsöl	II. 238
Wachspflaster	I. 623. II. 156
Wachssalben	II. 679
Wad	II. 55
Wässer, aromatische	II. 172
— cohobirte	I. 387
— destillirte	I. 386. II. 172. 868
— — einfache	I. 386
— — zusammengesetzte	I. 386
— durch Gährung erzeugte	I. 387
— geistige	I. 396
— riechende	II. 174
— salinische	I. 385
Wallnußöl	II. 128
Wallrath	II. 152. 964
Wasser	I. 374. II. 865
— destillirtes	I. 379
— Goulard's	I. 38
— hartes	I. 383
— oxydirtes	II. 337
— stehendes	I. 383
— weiches	I. 383
Wasserblei	I. 484. II. 738
Wasserextract des Fleisches	I. 808
Wasserglas	II. 596
Wassermörtel	I. 469. II. 998
Wasserstoff	I. 839
Wasserstoffgas	I. 839
Wasserstoffhyperoxyd	II. 337
Wasserstoffkalium	II. 16
Wasserstoffplatin	II. 401
Wasserstoffsäuren	I. 841. II. 334
Wasserstoffsuboxyd	II. 340
Waugelb	II. 373
Weichharze	II. 461. 491
Weichmangan	II. 55
Weidenrindenextract	I. 739
Weihrauch	II. 507
Weihrauchharz	II. 468
Wein	II. 699
Weinbouquet	II. 703
Weine, französische	II. 703
— medicinische	II. 704
— ofner	II. 704
— spanische	II. 704
Weinfuselöl	II. 977
Weingährung	I. 291
Weingeist	I. 291. II. 434
— rectificirter	I. 301. II. 434
— höchst rectificirter	I. 302. 434
— tartarisirter	I. 302

Digitized by Google

	Seite
Weingeistfirnisse	II. 511
Weinmolken	II. 34
Weinöl	I. 289. 491
— leichtes	I. 289
— schweres	II. 289. II. 830
Weinölcampher	II. 830
Weinprobe, Hahnemann's	I. 129
— würtembergische	I. 414
Weinsäure	I. 250
Weinsäuren	II. 830
Weinschwefelsäure	I. 282. 309. II. 832
Weinstein	I. 255. II. 823
— auflöslicher	I. 258. 264
— eisenhaltiger	I. 268
— gereinigter	I. 256
— roher	I. 256
— rother	I. 256
— tartarisirter	I. 258
— vitriolisirter	I. 215
— weißer	I. 256
Weinsteinblättererde, mineralische	I. 25
Weinsteinerde, geblätterte	I. 20
Weinsteinflüssigkeit, brenzliche	I. 277
Weinsteinkrystalle	I. 256
Weinsteinmolken	II. 34
Weinsteinnaphtha	II. 90
Weinsteinöl	I. 89
— brenzliches	II. 244
Weinsteinrahm	I. 257
— auflöslicher	I. 266
Weinsteinsäure	I. 250. II. 433. 822
— brenzliche	I. 277
Weinsteinsalz	I. 85
— wesentliches	I. 250
Weinsteinweinsäure	II. 91
Weißblech	I. 797
Weißbleiharz	I. 110
Weißfeuer, indianisches	I. 159
Weißkupfer	I. 620
Weißtannenzapfenöl	II. 128
Werg	I. 655
Werkblei	II. 413
Wermuthöl (äther.)	II. 176
— gekochtes	II. 150
Wermuthextract	I. 659
Wetter, schlagende	I. 489. 839
Wildrosmarinöl	II. 207
Windeier	II. 307
Wismuth	I. 450. II. 896
Wismuthasche	I. 451
Wismuthblumen	I. 451
Wismuthoxyd	I. 451. II. 896
— salpetersaures	I. 166. II. 809
— — basisches	I. 167
— — neutrales	I. 166
Wismuthoxydhydrat	I. 452
Wismuthsäure	II. 896
Wismuthweiß	I. 167
Witherit	I. 100
Wohlverleiöl	II. 186
Wolfram	II. 735
Wolframchlorid	II. 737
— rothes	II. 737
— weißes	II. 737
Wolframchlorür	II. 737
Wolframoxyd	II. 737
— blaues	II. 737
Wolframsäure	II. 736
Wolframsäurehydrat	II. 736
Wolframsulfid	II. 737
Wolframsulfuret	II. 737
Wolle, philosophische	II. 716
Wootz	I. 788
Wurmsamenöl	II. 198
Wurstfettsäure	II. 581
Wurstgift	II. 581

X.

Xanthogensäure	II. 644
Xanthophyll	II. 372
Xanthoxyd	II. 696

Y.

Ysopöl	II. 204
Ysopwasser	I. 395
Yttererde	II. 601
Yttererdehydrat	II. 601
Yttererdesalze	II. 601
Yttrium	II. 601

Z.

Zaunrübenextract	I. 675
Zederbalsam	II. 501
Zeitlosenessig	II. 758
Zeitlosenextract	I. 684
Zeltchen	II. 537
Ziegelöl	I. 241

Digitized by Google

	Seite
Ziegelsteinöl	II. 117
Ziegenmilch	II. 33
Zieger	II. 38
Zimmtkaſſienöl	II. 200
Zimmtöl	II. 198
Zimmtſäure	II. 199
Zimmtwaſſer	I. 395
Zink	II. 709. 1009
— goslariſches	II. 710
— oſtindiſches	II. 710
— nichtoxydirbares	II. 729
Zinkblende	II. 709
Zinkblumen	II. 715
Zinkhyperoxyd	II. 715
Zinkoxyd	II. 715. 1009
— eſſigſaures	I. 38. II. 726
— kohlenſaures	II. 720. 1010
— ſchwefelſaures	I. 246. II. 726
— — anderthalb-	I. 249
— — baſiſch-	I. 249
— — drittel-	I. 249
Zinkoxydſalze	II. 725
Zinkſalze	II. 725
Zinkſuboxyd	II. 715
Zinkſuperoxyd	II. 715
Zinkvitriol	II. 709. 1010
Zinn	II. 458. 603. 999
— gepulvertes	II. 606
— granulirtes	II. 606
Zinnaſche	II. 607
Zinnbaum	II. 607
Zinnbiſulfuret	II. 613
Zinnbromid	II. 614
Zinnbutter	II. 613
Zinnchlorid	I. 595. 613
Zinnchlorür	I. 594. II. 453. 611
Zinnfeile	II. 605
Zinnkräze	II. 607
Zinnober	I. 832
Zinnoxyd	II. 607. 1000
— ſalzſaures	I. 594. II. 612 f.
— ſalpeterſaures	II. 611
— ſchwefelſaures	II. 610
Zinnoxydhydrat	II. 609
Zinnoxydſalze	II. 609
Zinnoxydul	II. 607. 999
Zinnoxydul, ſalzſaures	I. 594
— ſalpeterſaures	II. 611
— ſchwefelſaures	II. 610
Zinnoxydulhydrat	II. 607
Zinnoxydulſalze	II. 607
Zinnſalz	II. 612
Zinnſesquichlorid	II. 613
Zinnſesquioxyd	II. 607
Zinnſesquiſulfuret	II. 615
Zinnſulfuret	II. 615
Zirconium	II. 599
Zirkon	II. 599
Zirkonerde	II. 598
Zirkonerdehydrat	II. 599
Zirkonerdekali	II. 599
Zirkonerdeſalze	II. 599
Zirkonoxyd	II. 599
Zirkonſalze	II. 599
Zitronenmolken	II. 34
Zitronenmorſellen	II. 536
Zitronennaphtha	II. 91
Zitronenöl	II. 200
Zitronenölkampher	II. 200
Zitronenſäure	I. 111. II. 790
Zitronenſaft	I. 114
Zitronenſyrup	II. 542
Zomidin	I. 808
Zoogène	II. 323
Zucker	II. 515. 994
— gebrannter	II. 520
— gedeckter	II. 517
— gemeiner	II. 515
— grieſiger	II. 515
— krümmlicher	II. 515
— kryſtalliſirbarer	II. 515
— roher	II. 516
Zuckerkand	II. 519
Zuckerpapier	II. 444
Zuckerſäfte	II. 539
Zuckerſäure	I. 176
Zuckertinktur	II. 521
Zwetſchgenkernöl	II. 134
Zwetſchgenmuß	II. 429
Zwiebelöl	II. 195
Zymom	I. 761

Digitized by Google

Index nominum latinorum etc.

A.

	Pag.
Acceta medicata	I. 6. II. 758
Acetas ammoniacus	I. 17. II. 760
— ammoniae liquidus	I. 18
— — — dilutus	I. 18
— argenticus	II. 438
— baryticus	I. 27
— calcicus	I. 27
— cupricus	I. 27. II. 764
— ferricus	I. 30
— hydrargyricus	I. 32
— kalicus	I. 20. II. 761
— morphicus	II. 298
— natricus	I. 25. II. 763
— oxydi ferri liquidus	I. 31
— plumbicus	I. 34. II. 764
— potassae liquidus	I. 25
— sodae	I. 25. II. 763
— zincicus	I. 38
Acétone	II. 522
Acetum	I. 1. II. 757
— aromaticum	I. 6. II. 759
— camphoratum	II. 232
— colchici	II. 758
— concentratum	I. 8
— destillatum	I. 7
— plumbicum	I. 37
— rosarum	II. 759
— rubi idaei	I. 6. II. 759
— scillae	II. 759
— veratri albi	II. 759
Acide ellagique	I. 125
Acidum aceticum	I. 7. II. 760
— — concentratum	I. 8
— — glaciale	I. 12
— — pyrolignosum	I. 16
— — — rectificatum	I. 17
— aëreum	I. 71
— arsenicicum	I. 412
— arsenicosum	I. 409
— benzoicum	I. 39. II. 766. 1067
— boracicum	I. 45
— borussicum	I. 49. II. 770

	Pag
Acidum carbonicum	I. 71. II. 779
— — liquidum	I. 72
— chloricum	I. 519
— citricum	I. 111. II. 790
— cyanuricum	II. 698
— elaidicum	II. 578
— fluoricum	II. 799
— formicium	I. 116. II. 791
— gallicum	I. 120. II. 794
— hydriodicum	I. 856
— hydrobromicum	I. 457
— hydrochlorinicum	I. 136
— hydrocyanicum	I. 49
— hydrothionicum	I. 124. II. 431. 796
— hyperchloricum	I. 520
— kinicum	I. 509
— lacticum	II. 40
— malicum	I. 132. II. 796
— margarinicum	II. 575
— meconicum	II. 301
— muriaticum	I. 136. II. 431. 800
— muriat. oxygenat.	I. 612
— nitrico-muriaticum	I. 526. II. 432
— nitricum	I. 141. II. 431. 803. 805
— — fumans	I. 143
— nitrosum	I. 150. II. 804
— oleacicum	II. 576
— oxalicum	I. 176. II. 432
— pecticum	I. 810
— phosphoricum	I. 182. II. 810
— — glaciale	I. 183
— — purum liquidum	I. 183
— — siccum	I. 187
— phosphorosum	I. 190
— purpuricum	II. 697
— putenaum	II. 324
— pyro-lignosum	I. 16
— — rectificatum	I. 18
— ricinicum	II. 578
— sacchari	I. 176
— salis	I. 136
— stearicum	II. 574

Digitized by Google

	Pag.
Acidum stearoricinicum	II. 577
— stibicum	I. 350
— stibiosum	I. 349
— succinicum	I. 196. II. 813
— sulfo-cyanicum	I. 58
— sulphuricum	I. 201. II. 814
— — dilutum	I. 209
— — rectificatum	I. 207. II. 432
— sulphurosum	I. 211
— tartaricum	I. 250. II. 433. 822
— uricum	II. 693
— vitrioli	I. 217
Adamas	I. 486
Adeps	II. 142
— sullus	II. 143
Adipocire	II. 153
Aer fixus	I. 71
Aerugo	I. 28
— crystallisata	I. 29
— nobilis	I. 611
Aes ustum	I. 619
Aether	I. 278. II. 825. 1068
— aceticus	II. 70
— muriatico-alcoholicus	II. 78
— muriaticus	II. 74
— nitrico-alcoholicus	II. 87
— nitricus	II. 81
— phosphoratus	I. 290
— sulphurico-alcoholicus oxydulato-ferrarius	I. 563
— sulphuricus	I. 278. II. 434
Aethiops alcalisatus	I. 817
— antimonialis	I. 832
— graphitialis	I. 817
— martialis	I. 779. II. 938
— mineralis	I. 829
— narcoticus Kriellii	I. 829
— vegetabilis	I. 483. 850
Alabastrum	I. 223
Alcali fluor	I. 323
Alcali minerale	I. 93. II. 94
— vegetabile	I. 85
— — causticum	II. 3
— volatile	I. 75. 320
Alcohol	I. 291. II. 434. 836
— absolutum	I. 303
— dilutum	I. 301
Alumen	I. 288
— romanum	I. 229
Alumen ustum	I. 230. 232
Alumina	I. 314
Ammonia pura liquida	I. 323
Ammoniacum (Sal)	I. 320. II. 841
— aceticum	I. 17. II. 760
— carbonicum	I. 75. II. 435 780
— — pyro-oleosum	I. 79
— causticum	I. 320. II. 435
— hydrocyanicum	I. 59
— muriaticum	I. 533. II. 436
— — depuratum	I. 538
— — ferruginosum	I. 564
— — martiatum	I. 564
— nitricum	I. 154
— oxalicum	II. 437
— succinicum	I. 200
— sulphuricum	I. 215
Ammoniacum (Gummi)	II. 509
— in granis	II. 509
— in massis	II. 509
Ammonium	I. 322. II. 1068
Ammonium sulphuratum	II. 437
Amylum	I. 331. II. 843
Antihecticum Poterii	I. 355
Antimonium	I. 338. II. 846
— crudum	I. 358
— diaphoreticum	I. 351. II. 851
— — ablutum	I. 352
— — non ablutum	I. 352
Apositpedia	II. 39
Aqua	I. 374. II. 865
— amygdalarum amararum	I. 389. II. 868
— antimiasmatica Köchlini	I. 555
— — — composita	I. 585
— aromatica	I. 397
— benedicta Rulandi	I. 374
— Binelli	II. 365
— calcariae s. calcis	I. 467. II 449
— cerasorum	I. 392. II 872
— — amygdalata	I. 393
— chamomillae	I. 395
— cinnamomi oinosa	I. 397
— cochlearine	I. 395
— destillata	I. 375
— embryonum	I. 397
— florum aurantiorum	I. 394
— hyssopi	I. 395
— laurocerasi	I. 393

Digitized by Google

Pag.

Aqua melissae I. 395
— menthae piperitae vinosa I. 397
— naphae I. 394
— ophthalmica coerulea s. sapphirina I. 555
— opii II. 315
— oxymuriatica I. 515
— per fermentationem parata I. 387
— phagedaenica I. 584
— Rabelii I. 310
— regis I. 526
— rosarum I. 295
— rubi idaei I. 396
— sambuci I. 395
— sinapis II. 218
— tiliae I. 395
— valerianae I. 396
— vegeto-mineralis Goulardi I. 38
— vulneraria vinosa I. 397
Aquae cohobatae I. 387
— destillatae I. 386. II. 868
— — vinosae I. 396
Arcanum duplicatum I. 215
Argentum I. 397
— aceticum II. 438
— foliatum II. 406
— hydrocyanicum I. 64
— muriaticum I. 548. II. 907
— nitricum I. 161. II. 437. 809. 1068
— — fusum I. 164
— sulphuricum I. 233. II. 438
Argilla pura I. 314
— Kali sulphurica I. 228
Aroma II. 160
Arrow-Root I. 336
Arsenicum I. 406. II. 873
— citrinum I. 414
— rubrum I. 413
Asa dulcis II. 506
Asa foetida II. 508
Aurichalcum I. 621
Aurum I. 428. II. 894
— fulminans I. 433
— muriaticum I. 550. II. 438. 907
— — natronatum I. 552
— potabile Stahlii I. 434
Axungia anseris II. 145
— aschiae II. 141
— canis II. 144

Pag.

Axungia equi II. 145
— leporis II. 144
— medullae bovis II. 145
— porci II. 143
— suilla II. 143
— taxi II. 144

B.

Bacilli II. 534
Balsamum canadense II. 501
— copaivae II. 502
— hungaricum II. 223
— indicum album II. 506
— — nigrum II. 504
— nucistae II. 136
— peruvianum album II. 506
— — nigrum II. 504
— sulphuris anisatum II. 174
— — simplex I. 151
— — terebinth. II. 174
Baryta I. 442. II. 439. 894
— acetica I. 27. II. 439
— carbonica I. 160. II. 440
— muriatica I. 539. II. 439. 906
— nitrica I. 161. II. 439. 908
— sulphurica I. 221
Baryum sulphuratum I. 448
Bdellium II. 508
Benzoë II. 509
Bezetta rubra II. 382
Bicarbonas kalicus I. 91
— natricus I. 97
Bichloretum hydrargyricum I. 575
Bioxalas kalicus cum aqua I. 179
Bismuthum I. 450. II. 896
— nitricum I. 166. II. 809
— — praecipitatum I. 167
Bisulphas kalicus I. 217
Bitartras kalicus I. 255
Boli II. 534
Borax I. 47
— calcinata I. 48
— usta I. 48
Brai sec II. 990
Brometum hydrargyri I. 459
— hydrargyricum I. 459
— hydrargyrosum I. 459
Brometum kalicum I. 458
Bromium I. 454. II. 896
— antimonii I. 589

Digitized by Google

Pag.

Butyrum cacao II. 137
— vaccinum II. 145

C.

Cadmium II. 1
— sulphuricum II. 2
Calcaria I. 464. II. 440. 898
— acetica I. 27. II. 442
— carbonica I. 99. II. 441
— chlorata I. 597
— muriatica I. 473. 544. II. 441. 907
— nitrica I. 160
— sulphurata I. 470
— sulphurato-stibiata I. 370
— sulphurica I. 222
Calcia I. 464
Calcium I. 470
Calomel I. 567. 571
Calx exstincta I. 465
— non exstincta I. 465
— usta I. 465
— viva I. 465
Calx antimonii cum sulphure I. 370
Camphora II. 228. 973
Caoutchouc II. 494
Caput mortuum vitrioli I. 202
Carbo I. 474. II. 901
— spongiae I. 482
— succini I. 196
— tiliae I. 475
Carbonas ammoniacus I. 75. II. 780
— — pyro-oleosus I. 79
— baryticus I. 100
— calcicus I. 99
— ferricus I. 105. II. 786
— kalicus I. 85. II. 782
Carbonas magnesicus I. 101
— natricus I. 93. II. 785
— plumbicus I. 108. II. 787
Carminium II. 381
Caseum II. 35
Caustieum II. 11
Cera II. 155
— alba II. 156
Ceratum I. 623. II. 156
— aeruginis I. 637
— cetacei I. 637
— — rubrum I. 637
— resinae burgundicae I. 637

Pag.

Cerium II. 730
Cerussa I. 108
Chalybs I. 768
Chamaeleon minerale II. 53
Charta exploratoria coerulea II. 442
— — rubefacta II. 443
Chinium I. 492. II. 903
— quinicum I. 509
— ferrocyanicum I. 506
— hydrocyanicum I. 507
— muriaticum I. 505
— oxalicum I. 508
— phosphoricum I. 507
— resinoso-sulphuricum I. 505
— sulphuricum I. 500
— tannicum I. 508
— tartaricum I. 508
Chloras kalicus I. 521
Chloretum ammonii I. 533
— — cum sesquichloreto ferri I. 564
— argenti I. 548
— auri I. 550
— — cum chloreto natrii I. 552
— barii I. 539
— calcariae I. 597
— calcii I. 544
— cupri I. 553
— ferri I. 555
— hydrargyri I. 567
— hydrargyricum I. 575
— hydrargyrosum I. 567
— kalii I. 528
— natrii I. 529
— stanni I. 504
— stibii I. 589
Chloris calcicus I. 597
Chlorium I. 512
Chlorum I. 512. II. 905
Chromium I. 603. II. 913
Cinchonium I. 492. II. 903
— quinicum I. 509
— sulphuricum I. 504
Cineres clavellati I. 85
Cinis antimonii I. 346
— plumbi II. 414
Cinnabaris antimonii I. 589
Coagulum asari I. 664
Cobaltum II. 25
Colla piscium II. 445

Digitized by Google

Pag.

Colophonium II. 462
— succini I. 196
Colostrum II. 31
Columbium II. 733
Confectio Alkermes II. 534
Confectiones II. 534
Conserva cochleariae II. 535
— rosarum II. 535
Conservae II. 534. 995
Copal II. 487
Cornu cervi ustum album I. 478
— — — — praeparatum I. 478
Corpus pro balsamo sulphuris II. 151
Corpus pro balsamis artificialibus II. 137
Coumarine II. 209
Cremor calcis I. 467
— tartari I. 257
— — solubilis I. 266
Crocus martis adstringens I. 783
— — aperitivus Stahlii I. 784
— metallorum I. 345
Cruor II. 553
Cuprum I. 607. II. 446. 914
— aceticum I. 27. II. 764
— ammoniacale I. 237
— muriaticum I. 553. II. 907
— — oxydatum I. 553
— — oxydulatum I. 553
— sulphurico-ammoniatum I. 237
— sulphuricum I. 234
Cyanetum hydrargyri I. 70
Cyanureto-Cyanetum ferri I. 65
Cyanuretum ammonii I. 59
— argenti I. 64
— ferri cum Cyaneto ferri I. 65
— ferri et kalii I. 61
— kalii I. 59

D.

Decrepitatio salis communis I. 531
Diastace I. 334

E.

Eau de Cologne II. 174
— — Lavande II. 174
— de Luce I. 327
Ebur ustum album I. 478
— — nigrum I. 477
Elaeosacchara II. 533

Pag.

Elaeosaccharum aurantiorum II. 533
— chamomillae II. 197
— citri II. 533
Elaterium I. 695
— album I. 696
Electuaria II. 533
Electuarium lenitivum II. 534
Elixiria II. 672
Elixir acidum Dippelii I. 310
— — Halleri I. 210
Emplastra I. 622
— cerata I. 629
— saturnina I. 623
Emplastrum adhaesivum I. 623
— album coctum I. 623
— ammoniaci I. 631
— aromaticum I. 631
— Cantharidum I. 631
— — perpetuum I. 634
— — resinosum I. 624
— cerussae I. 623. II. 914
— cetacei I. 637
— conii I. 634
— diachylon compositum I. 636
— — simplex I. 625. II. 914
— foetidum I. 630
— fuscum I. 628
— hydrargyri I. 635
— hyoscyami I. 634
— lithargyri compositum I. 636
— — simplex I. 625
— meliloti I. 624
— mercuriale I. 635
— mirakulosum I. 637
— nigrum I. 628
— noricum I. 628
— norimbergense I. 629
— oxycroceum I. 636
— saponatum I. 636
— — Barbette I. 637
— universale I. 629
— vesicatorium I. 631
— — perpetum I. 634
Emulsio II. 148
Ens veneris I. 554
Essence, vive II. 990
Essentia neroli II. 186
Essentiae II. 672
Euphorbium II. 484. 510

Digitized by Google

	Pag.
Extinctio calcis	I. 466
— marcurii	I. 817
Extracta	I. 637. II. 918. 1068
— nercotica	II. 918
— spirituosa	II. 919
Extractum absinthii	I. 659
— aconiti	I. 660. II. 920
— aloës aquosum	I. 662
— angelicae	I. 663
— angusturae	I. 666
— arnicae	I. 663
— asari	I. 664
— asparagi	I. 664
— aurantiorum	I. 666
— belladonna	I. 668. II. 921. 1068
— berberis	I. 671
— bryoniae	I. 675
— caincae	I. 675
— calami	I. 676
— calendulae	I. 676
— cardui benedicti	I. 677
— cascarillae	I. 677
— centaurei minoris	I. 678
— chamomillae vulgaris	I. 679
— chelidonii	I. 679. II. 922
— chinae	I. 679. II. 926
— — frigide paratum	I. 681
— cocculi indici	I. 681
— colchici autumnalis	I. 684
— colocynthidis	I. 685
— columbo	I. 685
— conii maculati	I. 686
— corydalis tuberosae	I. 690
— croci	I. 691
— cubebarum	I. 692
— digitalis	I. 693
— dulcamarae	I. 693
— elaterii	I. 695
— enulae	I. 717
— ferri cydoniatum	I. 136
— — pomatum	I. 135
— filicis aethereum	I. 696
— fumariae	I. 697
— gentianae	I. 698. II. 927
— graminis	I. 699
— gratiolae	I. 700
— guajaci ligni	I. 700
— helenii	I. 701
— hellebori albi	I. 704. II. 928. 1069
— hellebori nigri	I. 701
— hippocastani	I. 705
— humuli lupuli	I. 706
— hyoscyami	I. 707. II. 929
— imperatoriae	I. 709
— ipecacuanhae	I. 710. II. 929
— juglandis	I. 711
— lactucae virosae	I. 712. II. 1069
— levisticae	I. 715
— lichenis islandici	I. 715
— ligni campech.	I. 717
— liquiritiae	I. 718. II. 929
— liriodendri tulipiferi	I. 720
— marrubii	I. 721
— meserei	I. 721
— — resinosum	I. 723
— millefolii	I. 723
— myrrhae	I. 724. II. 930. 1069
— nicotianae	I. 725. II. 930
— nucis vomicae	I. 727
— — — aquosum	I. 727
— — — spirituosum	I. 727
— opii	I. 728. II. 931
— papaveris	II. 931
— pimpinellae	I. 729
— piperis	I. 729
— polygalae amarae	I. 729
— pulsatillae	I. 730. II. 932
— quassiae	I. 731. II. 932
— quercus	I. 732
— ratanhae	I. 734
— rhei	I. 734. II. 933
— rubia tinctorum	I. 736
— sabinae	I. 738
— salicis	I. 739
— santonici	I. 741
— — aethereum	I. 741
— saponaceum urinae	II. 684
— saponariae	I. 743
— sarsaparillae	I. 744
— saturni	I. 37
— scillae	I. 744
— scordii	I. 745
— secalis cornuti	I. 745
— senegae	I. 747
— sennae	I. 750
— staphisagriae	I. 751
— stramonii	I. 753. II. 1069
— tanaceti	I. 754

Digitized by Google

Pag.

Extractum taraxaci I. 755
— tormentillae I. 755
— toxicodendri I. 756
— trifolii febrini I. 756
— valerianae I. 757
— — frigide paratum I. 757
— variolariae amarae I. 758
— vitis pampinorum I. 759

F.

Farina I. 759. II. 935
— hordei praeparata I. 338
Fel tauri I. 766. II. 936
— vitri II. 590
Fermentoleum II. 253. 977
— Farfarae II. 977
— Marrubii II. 977
Ferrum I. 771. II. 447. 938
— aceticum I. 30. II. 1067
— carbonicum I. 105. II. 786
— — saccharatum I. 783. II. 787
— hydrocyanicum I. 65
— muriaticum I. 355. II. 908
— — oxydatum I. 558
— — oxydulatum I. 555
— oxydatum I. 783
— — fuscum I. 784
— — rubrum I. 783
Ferrum oxydulatum nigrum I. 779
— phosphoricum I. 193
— pulveratum I. 776
— sulphuratum I. 790
— sulphuric. oxydatum I. 243. II. 820
— — oxydulatum I. 239. II. 1067
Flores benzoes I. 39
— bismuthi I. 451
— cupri I. 611
— salis ammoniaci I. 535
— — — martiati I. 564
— — — venerei I. 554. II. 907
— sulphuris II. 630
— — loti II. 633
— stibii argentei I. 344
— zinci II. 715
Fluor I. 798. II. 943
Furfur amygdalarum II. 133

G.

Galbanum II. 509
Gas azoticum II. 102

Pag.

Gas hepaticum I. 124
— hydrogenium I. 839
— nitrogenium II. 102
— oxygenium II. 325
Gelatina I. 804
Glacies Mariae I. 223
Globuli tartari martiales I. 270
Grana Tiglii II. 126
Graphites I. 484
Gummi II. 62
— ammoniacum II. 509
— arabicum II. 62
— Copal II. 487
— elasticum II. 494
— Euphorbii II. 510
— Quajaci II. 480
— Opopanax II. 510
— Sagapenum II. 510
— tragacanthae II. 64
Gummi-Resina Hederae helix II. 508
Gypsum I. 222
— ustum I. 223

H.

Hepar antimonii I. 347. 362
— sulphuris II. 17
— calcareum I. 470
— — volatile I. 330
Huile fixe II. 990
Hydrargyrum I. 812. II. 943
— aceticum I. 32
— ammoniato-muriaticum I. 586. II. 911
— ammoniato-nitricum oxydulatum I. 172
— bibromatum I. 459
— bromatum I. 459
— hydrocyanicum I. 70. II. 778
— muriaticum I. 667
— — corrosivum I. 575. II. 449. 910
— mite I. 567. II. 911
— nitricum I. 169. II. 448. 810
— nitricum oxydatum I. 175
— — oxydulatum I. 169
— oxydatum rubrum I. 821. II. 943
— oxydulatum I. 818
— phosphoricum I. 194
— sulphuratum nigrum I. 830. II. 943
— sulphuricum I. 245. II. 821
— — flavum I. 246. II. 821

Digitized by Google

Pag.

Hydrargyrus muriaticus fortior I. 588
Hydras calcariae I. 466. II. 440
— ferricus I. 784
Hydrogenium I. 839
— sulphuratum I. 124

I.

Indigo I. 843. II. 449. 946
Iodetum kalii I. 859
Iodum I. 850. II. 449. 946. 1069

K.

Kadmium II. 1
— sulphuricum II. 2
Kali II. 3. 952
— aceticum I. 20. II. 761
— bicarbonicum I. 91. II. 784
— bioxalicum I. 179
— carbonicum I. 85. II. 450. 782
— — acidulum I. 91. II. 784
— caustlcum II. 3. 450
— chloratum I. 596
— chloricum I. 521
— citratum I. 115
— ferruginoso-hydrocyanicum I. 61. II. 451. 776
— hydriodicum I. 859. II. 451
— hydrocyanicum I. 59
— muriaticum I. 528
— — oxygenatum I. 521
— nitricum I. 155. II. 805
— purum II. 3
— sulphuratum II. 17. 452. 954
— sulphuricum II. 215. II. 452
— — acidulum II. 217
— tartaricum I. 258
— — acidulum I. 255. II. 823
Kali-Argilla sulphurica I. 228
Kalium II. 212
Kermes minerale I. 357. II. 857
Kobaltum II. 25

L.

Lac II. 27. 955
— sulphuris II. 634
Lacca florentina II. 383
Lac-Dye II. 469
Lac-Lake II. 469
Lactoline II. 33
Lactucarium I. 712
Lana philosophica II. 716
Lapis haematites I. 783
— infernalis I. 164
— sideritis II. 52
— specularis I. 223
Laudanum liquidum Sydenhami II. 676
Limatura ferri alkoholisata I. 776
— stanni II. 605
Linctus II. 534
Linimentum phosphoratum II. 368
— volatile II. 583
Liquamen myrrhae II. 319
Liquor ammonii acetici I. 18
— — anisatus I. 327
— — carbonici I. 78
— — — pyro-oleosus I. 81
— — causticus I. 323
— — foeniculatus I. 327
— — vinosus I. 327
— anodynus martiatus I. 563
— — mineralis Hoffmanni I. 290
— — vegetabilis II. 70
— antarthriticus Pottii II. 227
— calendulae I. 677
— chloreti stibii I. 589
— citratis morphii II. 298
— cupri ammoniato-muriatici I. 554
— — muriatici mercurialis I. 585
Liquor ferri muriatici oxydati I. 561. II. 908. 942
— — phosphorici aciduli I. 191
— hydrargyri nitrici oxydati I. 175
— — — oxydulati I. 170
— kali acetici I. 25
— — caustici II. 4
— mercurialis Bellostii I. 170
— probatorius Hahnemanni I. 129
— pyro-tartaricus I. 277
— saponis stibiati I. 373
— stibii muriatici I. 589
— subacetatis plumbi I. 37
— terrae foliatae tartari I. 24 s.
Lithion II. 42
Lithium II. 42
Lixivium causticum II. 4
Looch II. 534
Luna cornea I. 548

Digitized by Google

Pag.

M.

Magisterium bismuthi I. 167
— opii II. 289
Magnesia II. 44. 956
— alba I. 101
— anglica I. 103
— calcinata II. 45
— carbonica I. 101
— muriatica I. 103
— nitri I. 103
— sulphurica I. 229. II. 452
— usta II. 45
— vitriariorum II. 52
Magnesium II. 47
Malthum hordei II. 48. 957
— aëre siccatum II. 48
— calore siccatum II. 48
Manganum II. 52. 958
— oxydatum nativum II. 54
Manna tabulata II. 536
Marcasita I. 450
Massa depilatoria II. 899
Materia hermaphroditica I. 648
— olei II. 160
Materia perlata I. 354
Matière grasse II. 990
Mel despumatum II. 546
— rosarum II. 548
Mella II. 546
Mellagines I. 643
Mellago graminis I. 699
— taraxaci I. 755
Mercaptum II. 645
Mercurius acetatus I. 32
— cinereus Blackii I. 819
— — Saunderi I. 819
— dulcis I. 567
— — lunatus Schroederi I. 575
— — martialis Hartmanni I. 575
— gummosus I. 817
— Moscati I. 818
— nitrosus I. 169
— phosphoratus I. 194
— praecipitatus albus I. 586
— — per se I. 821
— — ruber I. 821
— saccharatus I. 817
— solubilis Hahnemanni I. 872
— sublimatus corrosivus I. 575
Mercurius tartarisatus I. 817
— violaceus I. 837
— vitae I. 592
— vivus I. 812
Meretrix metallorum I. 620
Meta-Acétone II. 522
Minium I. 419
Mixtura sulphurico-acida I. 318
Molybdaenum II. 738
Morphium II. 289. 980
— aceticum I. 298. 981
— citricum I. 298
— meconicum I. 297
— muriaticum I. 298
— nitricum II. 298
— sulphuricum II. 297
Morsuli II. 536
— antimoniales Kunkelii II. 537
Moschus artificialis II. 244
Mucilagines II. 61. 958
Mucilago II. 65
— Gummi arabici II. 61
— radicis althaeae II. 61. 67
— seminum cydoniorum II. 61. 66
— — lini I. 66
Mucus II. 68
Murias ammoniae I. 533
— — et oxydi ferri I. 564
— argenti I. 548. II. 907
— auri I. 550. II. 438. 907
— barytae I. 539. II. 906
— calcariae I. 544. II. 907
— cupri I. 553. II. 907
— ferri liquidus I. 560. II. 908
— oxydi hydrargyri ammoniacalis I. 586. II. 911
— — — corrosivus I. 575. II. 910
— oxyduli hydrargyri mitis I. 567. II. 911
— — stibii liquidus I. 589. II. 911
— sodae I. 529
Myrrha II. 508

N.

Naphtha II. 69. 959
— aceti II. 70
— chlorica II. 77
— montana II. 235
Naphtha muriatica I. 842. II. 74

Digitized by Google

	Pag.
Naphtha nitrica	II. 81
— salis dulcis	II. 77
— vitrioli	I. 278
Natrum	II. 94
— aceticum	I. 25. II. 763
— boracicum	I. 47
— carbonicum	I. 93. II. 785
— — acidulum	I. 97. II. 785
— — depuratum siccum	I. 96
— chloratum	I. 596
— chloricum	I. 525
— muriaticum	I. 529. II. 452
Natrum nitricum	I. 160
— phosphoricum	I. 191. II. 813
— sulphuricum	I. 217
— —. siccatum	I. 219
Niccolum	II. 97
Nihilum album	II. 715
Nitras ammoniacus	I. 154
— — cum oxydo hydrargyroso	I. 172
— argenticus	I. 161. II. 809
— baryticus	I. 161. II. 808
— bismuthi	I. 166. II. 809
— calcicus	I. 160
— hydrargyri	I. 169. II. 810
— kalicus	I. 155. II. 805
— natricus	I. 160
Nitrogenium	II. 100
Nitrum	I. 155
— antimoniatum	I. 352
— — inspissatum	I. 352
— cubicum	I. 160
— fixum	I. 87
— flammans	I. 154
— tabulatum	I. 159
Nix stibii	I. 344
Nutrita	II. 679

O.

	Pag.
Offa Helmontii	I. 77
Olea	II. 105. 959
— aetherea	II. 160. 965
— cocta	II. 149. 962
— empyreumatica	II. 234 II. 248
— expressa unguinosa	II. 105
— infusa	II. 149
Oleum absinthii (aether.)	II. 176
— — coctum	II. 150
— allii	II. 183
Oleum amygdalarum	II. 133
— — amararum	II. 176. 965
— anethi	II. 183
— — animale aethereum	II. 245
— — Dippelii	II 245
— foetidum	II. 245
— anisi	II. 183
— — stellati	II. 183
— anthos	II. 214
— — antimonii	I. 590
— armoraciae	II. 184. 970
— arnicae	II. 186
— artemisiae	II. 181
— asari	II. 185
— aschiae	II. 141
— asphalti	II. 238
— rectificatum	II. 238
— aurantii florum	II. 186
— aurantiorum corticum	II 186
— avellanae	II. 128
— balsami copaivae	II. 202
— bergamottae	II 187
— betulae albae	II. 188
— betulinum	II. 239
— cacao	II. 137. 962
— cajeputi	II. 188
— calami	II. 192
— cannabis	II. 123
— cardamomi	II. 192
— carvi	II. 192
— caryophyllorum	II. 192. 970
— cascarillae	II. 195
— cassiae cinnamomeae	II. 200
— castorei	II. 195
— cepae	II 195
— cerae	II. 238
— cerasorum nigrorum	II. 206
— Chaberti	II. 247
— chamomillae (aether.)	II. 196
— — (—) citratum	II. 197
— — (—) terebinthinatum	II. 197
— — coctum	II. 150
— — romanae	II. 198
— cinae	II. 198
— cinnomomi	II. 199
— citri	II. 200
— cochleariae	II. 201
— conii macul. empyr.	II. 249
— convallariae majalis	II. 207

Digitized by Google

	Seite
Oleum cornu cervi	I. 80. II. 245
— croci	II. 203
— crotonis	II. 126
— cubebae	II. 203
— cumini	II. 203
— D atur. Stramon. empyr.	II. 249
— de cedrat	II. 201
— — cedro	II. 201
— Digitalis purp. empyr.	II. 249
— empyreumaticum	I. 16
— Euphorb. Lathyr.	II. 129
— Evonymi europ.	II. 135
— foeniculi	II. 203
— galbani	II. 204
— hyoscyami coctum	II. 150. 963
— — empyreum.	II. 249
— — expressum	II. 128
— hyperici	II. 150
— hyssopi	II. 204
— Jatrophae Curc.	II. 128
— — multifid.	II. 128
— jecoris aselli	II. 140. 962
— juniperi (baccarum)	II. 204
— — (ligni)	II. 206
— Lactucae sativ. empyr.	II. 250
— lateritium	II. 241
— laurinum	II. 135. 962
— laurocerasi	II. 206. 970
— lavandulae	II. 206
— ledi palustris	II. 207
— ligni	II. 240
— — guajaci	II. 241
— lini	II. 122
— — sulphuratum	II. 151
— lumbricorum	II. 151
— macis	II. 207
— majoranae	II. 207
— martis	II. 560
— meliloti	II. 208
— melissae	II. 209
— menthae crispae	II. 209
— — — terebinth.	II. 209
— — piperitae	II. 209
— mercurii	I. 296
— millefolii	II. 211
— moscoviticum	II. 239
— mustelae fluviatilis	II. 141
— myrrhae	II. 211
— naphae	II. 186

	Seite
Oleum napi	II. 133
— neroli	I. 394. II. 186
— Nicotianae Tabaci empyr.	II. 249
— nucistae aethereum	II. 211
— — expressum	II. 136
— nucum jugland.	II. 128
— olivarum	II. 131
— opii empyreum.	II. 249
— origani cretici	II. 211
— — vulgar.	II. 212
— ovorum	II. 139
— papaveris	II. 123
— persicorum	II. 206
— petrae	II. 235. 975
— petroselini	II. 212
— philosophorum	II. 117. 241
— phosphoratum	II. 368
— pini	II. 223
— pini expressum	II. 128
— piperis	II. 212
— pruni pad.	II. 206
— rapae	II. 133
— resinae elasticae	II. 242. 975
— rhodii	II. 212
— ricini	II. 123
— rorismarini	II. 214
— rosarum	II. 213
— rusci	II. 239
— rutae	II. 215
— sabinae	II. 215
— salviae	II. 215
— sambuci	II. 216
— saponis	II. 241
— sassafras	II. 216
— serpentariae	II. 216
— serpylli	II. 216
— sinapis (aether.)	I. 217. 971
— — (pingue)	II. 133
— siticum	II. 976
— spermatis ranae	II. 151
— spicae	II. 221
— Spiraeae ulmariae	II. 221. 973
— succini	II. 243
— tanaceti	II. 223
— tartari per deliquium	I. 89
— — empyreumaticum	II. 244
— templinum	II. 223
— terebinthinae	II. 223. II. 973
— terrae	II. 238

Digitized by Google

Seite

Oleum thymi II. 227
— tiliae II. 227
— valerianae II. 228
— vitrioli I. 201
— vitrioli glaciale I. 205
Olibanum II. 507
Opium II. 289. 977
Opobalsamum siccum II. 506
Ova II. 317
Oxydulum mercurii I. 818
Oxydum ferricum I. 783
— — cum aqua I. 784
— ferrosum nigrum I. 779
— hydrargyricum I. 821
— hydrargyricum cum chloreto ammonii I. 586
— hydrargyrosum I. 818
— stibicum I. 344
Oxygenium II. 325
Oxymel II. 546
— aeruginis II. 549
— scilliticum II. 549
— simplex II. 549

P.

Panacea mercurialis I. 567. 571
Panis cydoniorum I. 812
Pasta althaeae II. 347
— amygdalina II. 350
— druparum jujubae II. 349
— Gummi tragacanthae II. 350
— helicum II. 350
— lichenis islandici II. 349
— liquiritiae II. 348
Pastae II. 346
Petroleum II. 235
Phosphas ferricus I. 193
— hydrargyricus I. 194
— natricus I. 191
Phosphorus II. 351. 983
Pigmenta II. 368. 986
Pilulae II. 387
— aeternae II. 343
— perpetuales I. 343
Pinguedines II. 105. 959
Placenta sanguinis II. 552
Platina II. 383. 986
— muriatica II. 398
Plumbagol I. 484

Seite

Plumbum II. 412. 988
— aceticum I. 34. II. 452. 764
— carbonicum I. 108. II. 787
Pompholyx II. 715
Potassa pura liquida II. 4
Potassium II. 12
Potio Riverii I. 115
Principium extractivum I. 648
— odorum II. 160
Proto-Joduretum ferri sacharatum II. 1070
Pulpa II. 428
— cassiae II. 430
— prunorum II. 429
— tamarindorum II. 428
Pulpae II. 428
Pulvis Algarothi I. 592
— alterans Plumeri I. 370
— anglicus I. 592
— hypnoticus s. narcoticus Krielii I. 829
— Plumeri I. 370
— stanni II. 606

Q.

Quinta essentia II. 672

R.

Reagentia II. 430
Reglise II. 348
Regulus antimonii I. 339
— — martialis I. 339
— — medicinalis I. 363
— — stanneus I. 342
— — stellatus I. 342
— metallorum I. 342
Resina alba II. 462
— Anacardii occidentalis II. 492
— Angelicae Archangelicae II. 492
— Anthemidos Pyrethri II. 492
— Arnicae montanae II. 492
— balsami copaivae II. 466
— Boleti laricis II. 473
— Capsici annui II. 492
— Convolvuli arvensis II. 479
— — scpium II. 479
— — soldanellae II. 479
— — Turpethi II. 479
— cupri I. 553

Digitized by Google

	Pag.
Resina euphorbii	II. 484
— Gratiolae officinalis	II. 492
— guajaci nativa	II. 480
— hellebori	II. 492
— jalapae	II. 473. 992
— Inulae helenii	II. 492
— Ireos florentinae	II. 492
— Ledi palustris	II. 492
— ligni guajaci	II. 479
— Lycopi europaei	II. 492
— mezerei	II. 723
— Pimpinellae saxifraga	II. 492
— pini	II. 462
— Piperis nigri	II. 492
— scammonii	II. 479
Resinae	II. 990
Roob	II. 625
— dauci	II. 625
— ebuli	II. 629
— juniperi	II. 626
— sambuci	II. 626
Rotulae	II. 537
— menthae piperitae	II. 537
Rusma Turcarum	II. 899

S.

Saccharum	II. 515. 994
— hordei	II. 537
Sal acetosellae	I. 179
— alcali volatile	I. 75
— — causticus	II. 3
— amarum	I. 224
— ammoniacum	I 533
— — fixum	I. 544
— — secretum Glauberi	I. 215
— anglicum	I. 224
— corallorum	I. 27
— cornu cervi	I. 79
— cretae	I. 27
— culinare	I. 529
— culinare decrepitatum	I. 531
— — depuratum	I. 530
— digestivum Sylvii	I. 528
— essentiale tartari	I. 250
— ferri	I. 555
— gemmae	I. 529
— Glauberi	I. 217
— — dilapsum	I. 219
— marinum	I. 529
Sal mirabile Glauberi	I. 217
— polychrestum Glaseri	I. 459
— polychrestum Seignette	I. 261
— prunellae	I. 159
— sedativum Hombergi	I. 45
— sodae	I. 93
— succini	I. 196
— sulphuratum Stahlii	I. 214
— tartari	I. 85
— viperarum fixum	I. 27
— volatile oleosum	I. 327
— — vitrioli narcoticum	I. 46
Sanguis	II. 551. 996
— bovis	II. 552
— hirci	II. 552
Sapo	II. 561
— acidus	II. 584
— chemicus Dippelii	II. 583
— — Starkeyi	II. 582
— domesticus nostras	II. 564
— guajacinus	II. 582
— — Haempfii	I. 373
— hydrargyricus	I. 635
— kalinus	II. 563
— medicatus	II. 566
— natricus	II. 564
— oleaceus	II. 564
— sebaceus	II. 564
— Starkeyanus	II. 582
— stibiatus	I. 371
— anguinosus	II. 564
Sapones Haempfii	I. 373
Scammonium	II. 510
Scheelium	II. 734
Scoriae reguli antimonii	I. 339
Selenites	I. 222
Selenium	II. 752
Serum lactis	II. 28. 34
— — acetatum	II. 34
— — aluminatum	II. 34
— — citratum	II. 34
— — dulce	II. 35
— — tamarindinatum	II. 34
— — tartarisatum	II. 34
— — vinosum	II. 34
Serum sanguinis	II. 552
Sesquichlorctum ferri	II. 558
Sevum bovinum	II. 147
— cervinum	II. 147

Digitized by Google

Pag.

Sevum ovillum II. 147
Silicea II. 585. 998
Soda phosphorata I. 191
— pura II. 94
Solutio corallorum I. 27
— cretae I. 27
— fermentolei II. 253
Spathum ponderosum I. 221
Species II. 602
Sperma ceti II. 152
Spiritus acetico-aethereus II. 70
— camphoratus II. 230 f.
— cornu cervi I. 80
— — rectificatus I. 81
— formicarum I. 120
— fumans Beguini I. 330
— — Libavii I. 595
— Mindereri I. 17
— muriatico-aethereus II. 78
— nitri acidus I. 141
— — dulcis II. 87
— nitrico-aethereus II. 87
— rector II. 160
— salis acidus I. 136
— — dulcis II. 76. 78
— — ammoniaci anisatus I. 327
— — — aquosus I. 78
— — — causticus I. 323
— — — vinosus I. 327
— sanguinis II. 525
— saponatus II. 453. 569
— succini I. 196
— sulphurico-aethereus I. 290
— — ferruginosus I. 563
— — martiatus I. 563. II. 908
— sulphuris per campanam I. 213
— — volatilis I. 330
— urinae I. 82
— vini
— — rectificatissimus I. 302
— — rectificatus I. 301
— — tartarisatus I. 302
— vitrioli II. 202. 209
Spiritus abstractitii II. 603
Spodium album I. 478
Spongia officinalis tosta I. 483
Spongiae ustae I. 482
Stannum II. 603. 999
— granulatum II. 605

Pag.

Stannum limatum II. 606
— muriaticum I. 594
— muriaticum oxydatum I. 595
— — oxydulatum I. 594. II. 453
Stibium I. 338
— muriaticum I. 589. II. 911
— oxydatum album I. 351
— — fuscum I. 347
— — griseum I. 344
— sulphuratum aurantiacum I. 363
— — nigrum I. 355
Strychnium II. 618
— aceticum II. 1001
— iodicum II. 1001
— nitricum II. 622
— sulphuricum II. 1002
Styrax II. 506
— in granis II. 506
— in massis II. 506
— liquida II. 504
Succi inspissati I. 643. II. 625
Succinas ammoniacus I. 400
Succinum II. 485
Succus dauci inspissatus II. 625
— cbuli — II. 629
— juniperi — II. 626
— liquiritiae I. 718
— — depuratus I. 718
— sambuci inspissatus II. 626
Sulphas aluminico-kalicus I. 228
— aluminicus I. 228
— ammoniacus I. 215
— argenticus I. 233
— baryticus I. 221
— calcicus I. 222
— cinchonicus I. 504
— cupricus I. 234
— ferrico-kalicus I. 244
— ferricus I. 243. II. 820
— ferrosus I. 239
— hydrargyricus I. 245. II. 821
— kalicus I. 215
— magnesicus I. 224
— natricus I. 217
— quinicus I. 500
— triammoniaco-cupreus I. 237
— zincicus I. 246
Sulphur I. 629. 1003
— caballinum II. 631

Digitized by Google

Pag.

Sulphur citrinum II. 630
— depuratum II. 633
— griseum II. 631
— praecipitatum II. 634
Sulphur antimonii auratum II. 363
— — tertiae praecipitatonis I. 367
— auratum antimonii liquidum I. 373
— stibiatum rubrum I. 857
Sulphureta II. 639
Sulphuretum calcariae I. 470
— calcii I. 470
— ferri I. 790
— hydrargyri nigrum I. 830
— potassae II. 17
Syrupus althaeae II. 541
— amygdalarum II. 541
— berberum II. 542
— cerasorum II. 542
— cydoniorum II. 542
— domesticus II. 542
— mororum II. 542
— myrtillorum II. 542
— rhamni cathartici II. 542
— ribium II. 542
— rubi idaei II. 542
— simplex II. 539
— succi citri II. 542
— violarum II. 544
Syrupi II. 539

T.

Talcia II. 44
Talcium II. 47
Tanninum II. 650. 1004
Tantalum II. 733
Tartarus I. 255
— ammoniatus I. 264 f. II. 824
— boraxatus I. 266
— chalybeatus I. 268
— emeticus I. 270
— ferruginosus I. 168
— natronatus I. 261
— solubilis I. 258. 265
— — ammoniacalis I. 264
— stibiatus I. 270. II. 454. 824
— tartarisatus I. 258
— vitriolatus I. 215
Tartras ammoniacus I. 264
— kalico-ammoniacus I. 264. II. 824

Pag.

Tartras kalico-ferricus I. 268
— kalico natricus I. 261
— kalico-stibicus I. 270
— kalicus I. 258. II. 823
— oxyduli stibii et potassae I. 270. II. 824
— potassae et oxydi ferri I. 268
Tellurium II. 743
Terebinthina II. 499
— cocta II. 482
— communis II. 499
— de Chio II. 501
— de Cypro II. 501
— laricina II. 500
— vereta II. 500
Terra foliata tartari I. 20
— — — mineralis I. 25
— — — pauperum I. 25
— ponderosa I. 442
— — salita I. 539
— primigenia II. 598
— vitrioli dulcis I. 203
Testae ovorum praeparatae II. 318
Thridacium I. 713
Tinctura antimonii acris I. 374. II. 24
— — Jacobi I. 373
— balsamica II. 244
— castorei II. 677
— ferri acetici aetherea I. 31. II. 1067
— — muriatici oxydati I. 562
— — — oxydulati I. 557. II. 678
— — phosphorici aciduli I. 194
— fuliginis II. 287
— gallarum II. 454
— iodii I. 852. II. 449 s.
— salina II. 23
— — adstringens acetata I. 302
— martis aperitiva II. 678
— — — Stahlii I. 787
— — Zwelferi I. 30
— nervina alba II. 910
— Bestuschefii I. 563. II. 908
— opii simplex II. 676
— rhei aquosa II. 676. 1005
— sacchari II. 521
— salis tartari II. 23
Tincturae II. 671
— compositae II. 672
— simplices II. 672

Digitized by Google

	Pag.
Titanium	II. 731
Tournesol	II. 382
Trochisci	II. 534
Turpethum minerale	I. 246
— nitricum	I. 171
Tutia	II. 715
— alexandrina	II. 716

U.

Unguenta	II. 679. 1005
Unguentum althaeae	II. 679
— cantharidum	II. 680
— fuscum	I. 629
— hydrargyri cinereum	II. 680
— — citrinum	II. 683
— — Louvrieri	II. 682
— kali hydriodici	II. 683
— oxygenatum	II. 683
— populeum	II. 683
— saturninum	II. 684
Uranium	II. 742
Ureum	II. 684. 1005
Urina	II. 686

V.

Vanadium	II. 749
Venus	I. 620
Vernices	II. 511
Vina medicata	II. 704
Vinaigre des quatre voleurs	I. 6
Vinum	II. 698
— antimonii	I. 274
— emeticum Huxhami	I. 374
— — Rulandi	I. 374
— martiatum	II. 705
— stibiatum	I. 374
Viride aeris	I. 28
Vitriolum argenti	I. 233
— coeruleum	I. 234
— martis	I. 249
— mercurii	I. 245
— zinci	I. 246
Vitrum	II. 589
— antimonii	I. 345. II. 850
— — ceratum	I. 347

W.

Wolframium	II. 735

Y.

Yttrium	II. 601

Z.

Zincum	II. 709. 1009
— aceticum	I. 28
— oxydatum album	II. 716. 1009
— sulphuricum	I. 246

Diejenigen Gegenſtände, die man mit ihrer lateiniſchen Benennung im lateiniſchen Regiſter nicht angegeben findet, ſehe man mit ihrer deutſchen Benennung im deutſchen Regiſter nach; und ſo auch umgekehrt.

Digitized by Google

Nachträge.

Ferrum aceticum. Zur Darstellung der Tinct. ferr. acetic. aeth. ist ein leichtauflösliches Eisenoxyd erforderlich, das kein schwer auflösliches kohlensaures Eisenoxydhydrat und kein unlösliches, aus kohlens. Eisenoxydhydrat und Alkali bestehendes Doppelsalz beigemengt enthält. Nach Jaussen (Ann. d. Ph. B. 29. S. 200) wird ein solches erhalten, wenn man 4 Unzen Eisen in 16 Unzen Salzsäure von 1,170 sp. Gew. auflöst, die Auflösung verdünnt, durch dieselbe Chlorgas leitet, so lange, bis sie nur Eisenchlorid enthält, sie hierauf bis auf 38 Unzen oder bis zu einem spec. Gew. von 1,320 abraucht und nun zu der Flüssigkeit auf einmal, unter Umrühren, eine erkaltete Auflösung von 22 Unzen Kali carbon. acid. in 35 Unzen Wasser gießt, das zu einer bröckelnden Masse gestehende Gemenge ½ Stunde stehen läßt, es dann mit kaltem Wasser auswäscht, den ausgewaschenen Niederschlag so lange preßt, bis er noch 38 Unzen wiegt, ihn in 9 Unzen Essigsäure von 1,045 durch Reiben auflöst, die Auflösung bis auf 69 Unzen verdünnt, wo sie ein spec. Gewicht von 1,090 zeigen wird und nun 9 Unzen derselben mit 2 Th. Alkohol und 1 Th. Essignaphtha vermischt. Die Tinktur, ein spec. Gew. von 1,040 zeigend, besitzt einen rein zusammenziehenden, nicht sauren Geschmack und enthält in jeder Unze eine, 24 Gran metallischem Eisen entsprechende Menge Oxyd. — Auch das aus einer concentrirten Auflösung des salpetersauren Eisenoxyds durch Fällung mit Alkalien erhaltene Eisenoxydhydrat eignet sich recht gut zur Darstellung der Eisentinktur.

Acidum benzoicum (1. B. S. 39). Man gibt jetzt wieder der durch Sublimation erhaltenen Benzoesäure zum Arzneigebrauch den Vorzug. Ein Verfahren, sie auf diesem Wege von immer gleicher Beschaffenheit zu erhalten, ist in den Annal. d. Ph. B. 29. S. 178 beschrieben worden.

Ferrum sulphuricum (1. B. S. 239). Dieses Salz wird nach **Berthemont** (Centr. Bl. 1839 S. 229) leichter als nach **Bonsdorf's** Angabe erhalten, wenn man in schwefelsäuerlichem Wasser schon einmal umkrystallisirten Eisenvitriol aufs neue in kochendem Wasser unter Zusatz von Eisenfeile auflöst, dann die Auflösung noch heiß in mit Schwefelsäure versetzten Alkohol abfiltrirt und fortwährend mit einem Glasstabe umrührt. Der Eisenvitriol schlägt sich als ein bläulichweißes Pulver nieder, das sich nach dem Trocknen nicht verändert.

Digitized by Google

Ammoniacum (1. B. S. 326). Die mit einer Sauerstoffsäure dargestellten Ammoniaksalze erfordern zu ihrem Bestehen wenigstens 1 At. Wasser. Die von Rose dargestellten wasserfreien Verbindungen des Ammoniaks mit Schwefelsäure und schwefliger Säure gehören einer ganz andern Klasse von Verbindungen an. Die Menge dieses Wassers ist gerade so groß, daß man sich den Wasserstoff desselben mit dem Ammoniak, Ammonium, und dieses mit dem Sauerstoff Ammoniumoxyd bildend denken kann, wodurch die Analogie zwischen den Ammoniak-Sauerstoffsalzen und den Sauerstoffsalzen der übrigen Basen hergestellt wird.

Argentum nitricum (2. B. S. 809). Scanlan (Rep. 16. S. 357) hat durch Versuche gezeigt, daß das Licht allein den Höllenstein nicht schwärzt, sondern nur dann, wenn derselbe in Berührung mit organischen Stoffen ist oder gewesen ist. Wird salpetersaures Silber, ohne daß es mit organischen Stoffen in Berührung gekommen ist, am Lichte geschwärzt, so erklärt sich dieses sehr leicht, entweder durch zufälliges Vorhandenseyn von Schwefelwasserstoff oder durch in der Luft schwebende feine organische Theilchen.

Aether. (1. B. S. 278.)

Löwig ist es gelungen, das Radikal des Äthers, das Äthyl, isolirt darzustellen. Die darüber von ihm gegebene vorläufige Notiz befindet sich im XLV. B. von Poggend. Annalen.

Extracta. (1. B. S. 637.)

a.) Darstellung der Alkaloide.

Kukla (s. Baumgart. Zeitschrift 1837. S. 339) empfiehlt folgende Methode zur Darstellung mehrerer in Äther löslichen Alkaloide. Ein jeder Auszug, welcher zur Gewinnung eines Alkaloids dient, wird, wenn er mit Alkohol bereitet war, mit Wasser (nachdem er zuvor zur Honigconsistenz gebracht worden ist), und umgekehrt, wenn er mit Wasser bereitet war, mit Alkohol aufgelöst. Auf diese Weise bleibt der meiste färbende Extractivstoff zurück und die nunmehrige Behandlung des wässerigen oder alkoholigen Extracts mit Äther wird erleichtet, indem dann das Alkaloid beinahe rein davon aufgenommen wird. Dasselbe ist in dieser Auflösung noch als Salz enthalten, und muß durch Ätzkalk oder Ammoniak von seiner Säure getrennt werden.

b.) Extract. Belladonnae. (1. B. S. 668.)

Lueberkind (Archiv. d. Ph. 18. S. 75) hat dargethan, daß neben dem Atropin in den Belladonnablättern auch ein flüchtiges Alkaloid enthalten ist, welches schon vor längerer Zeit zuerst von Brandes erhalten

Digitized by Google

wurde. Ersterer stellte es auf die Weise dar, daß er das aus 36 Pfund Herb. Belladonn. mit 12 Unzen Ätzkali erhaltene Destillat mit Platinchlorid fällte, den erhaltenen weißen Niederschlag mit 2 Th. reinem kohlensaurem Kali vermengte und in einer Retorte erhitzte. Im obern Theil des Halses setzte sich ein weißes Sublimat ab, welches das neue Alkaloid ist und den Namen Belladonnin erhalten hat. Dasselbe ist leicht, mit alkalischer Reaktion, in Wasser löslich und krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen mit octaedrischer Zuspitzung, besitzt in seinem Geruch eine große Ähnlichkeit mit dem Ammoniak und scheint nur wenig giftig zu seyn. Mit Säuren zusammengebracht, neutralisirt es diese völlig und bildet Salze, die den Ammoniaksalzen sehr ähnlich sind.

Extract. Myrrhae. (1. B. S. 724. 2. B. S. 930.) Man kann, wie Geisler (Arch. d. Ph. 17. S. 216) gefunden hat, das Myrrhenextract im Wasserdampfbade zur völligen Trockne abrauchen, ohne Verlust daran zu erleiden. Auch in dickeren Lagen löst sich dasselbe im halbtrocknen Zustande leicht von der Abdampfschale los, wie Pasta liquiritiae von einer mit Öl bestrichenen Blechkapsel, und wenn man diesen Zeitpunkt wahrnimmt, kann man es durch Umwenden vollkommen austrocknen.

Extractum Lactucae. (1. B. S. 742). Schlesinger hat in B. Rep. 17. S. 170 die Untersuchung dreier Sorten Lactucarium beschrieben, nämlich die des Lactucarium anglicum, die des Lactucar. austriacum und die des Lactuc. e Lactuca virosa. Das letztere hat er selbst durch Einschnitte in die blühende Lactuca virosa gesammelt.

Extractum stramonii. (1. B. S. 753.) Trommsdorff (Archiv. d. Ph. 18. S. 81) fand, daß in den Stechapfelsamen neben Daturin noch eine andere, neutrale, krystallinische Substanz enthalten sey, die er Stramonin nennt. Dasselbe ist ein krystallinisches, weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, das unlöslich in Wasser ist, sich nur schwer in Alkohol, aber etwas leichter in Äther löst und in seinen Auflösungen nicht auf blaues und geröthetes Lakmus reagirt.

Extract. Hellebor. alb. (1. B. S. 702. 2. B. S. 928). Merk hat im Sabadillsamen ausser den bekannten Stoffen noch mehrere andere gefunden. Einer davon ist die Veratrumsäure, welche in farblosen 4seitigen Prismen oder feinen Spießchen krystallisirt, Lakmus röthet, sich in kochendem Wasser, in Alkohol, aber nicht in Äther löst und mit Alkalien krystallisirbare Salze bildet.

Jod. (1. B. S. 850.) Die bis jetzt bekannten Darstellungsmethoden des Jodeisens (Eisenjodürs) liefern kein haltbares Produkt; es ist daher am sichersten, dasselbe jedesmal, wenn es verordnet wird, ex tempore zu be-

Digitized by Google

reiten. Werden 3 Gran Eisenjodür verordnet, so bringe man 2 Gran Jod und 1 Gran Eisenfeile mit etwas Wasser in ein Gläschen, erhitze dieses nöthigenfalls über der Alkoholhlampe und decantire die Auflösung von dem überschüssigen Eisen. Das Präparat in Pulverform zu verordnen, ist ohnehin unpassend, da es so leicht Feuchtigkeit anzieht; soll es in Pillen gegeben werden, so ist die decantirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade schnell hinreichend verdunstet. — Kerner (Ann. d. Ph. 29. S. 186) stellte auch eine Verbindung des Eisenjodürs mit Milchzucker dar, welche selbst durch mehrtägiges Stehen keine Veränderung erleidet, und in welcher der Zuckerzusatz die Fällung des Eisens durch Kali und Ammoniak verhindert. Dieses Proto-Joduretum ferri saccharatum wird dargestellt, indem man zu einem in einer Abdampfschale befindlichen Gemeng aus 1 Th. Jod und 4 Th. Wasser unter Umrühren nach und nach ¼ Theil Eisen setzt, das Ganze erwärmt und nachdem die Flüssigkeit die braunrothe Farbe mit der einer grünlichen vertauscht hat, wird solche filtrirt, der auf dem Filter bleibende Rückstand mit 2 Th. Wasser ausgewaschen, der Lauge 3 Th. Milchzucker zugesetzt und auf dem Wasserbade so lange verdampft, bis die Masse eine zähe Pillenconsistenz angenommen hat, hierauf in dünne Platten gedrückt und mit noch weiteren 2 Th. Milchzucker verrieben (so daß also auf 1 Th. in Arbeit genommenes Jod 5 Th. Zucker kommen), und schnell in wohlverschlossenen Gläschen aufbewahrt.

Druckfehler-Verzeichniß im II. Band.

Seite	7	Zeile	16	von oben statt Ätzkali lies Ätzmittel.
„	9	„	11	„ unten statt bildet lies bindet.
„	14	„	15	„ unten statt oxydhaltigen lies sauerstoffhaltige.
„	20	„	21	„ unten statt dieses lies des siebenten.
„	23	„	5	„ oben ist nach mit „der" einzurücken.
„	23	„	8	„ oben ist nach gegen „gleich" einzurücken.
„	29	„	11	„ oben statt dem lies der.
„	43	„	16	„ unten ist nach erstere „ist" einzurücken.
„	68	„	1	„ unten ist „so" zu streichen.
„	69	„	1	„ oben ist „anzureihen" zu streichen.
„	94	„	15	„ oben statt kommt lies und.
„	94	„	16	„ oben ist nach uns „kommt" einzurücken.
„	102	„	1	„ unten statt brennbaren lies kohlensauren.
„	110	„	4	„ unten statt Wassers lies Wachses.
„	111	„	10	„ oben statt Aus lies Ausser.
„	114	„	8	„ oben statt Wasser lies Wasserstoff.
„	173	„	4	„ oben statt sich lies sie.
„	173	„	7	„ unten statt fettiges lies fertiges.
„	221	„	12	„ unten statt Liebig lies Löwig.
„	228	„	14	„ oben statt des lies der.
„	234	„	2	„ oben statt Kampher lies Kampfersäure.
„	245	„	20	„ unten statt Apothen lies Apotheken.
„	250	„	10	„ unten statt flüssigen lies Getraid.
„	254	„	19	„ oben statt andere ließ untere.
„	256	„	7	„ unten statt es lies er.
„	267	„	12	„ unten statt feinen lies feinen.
„	282	„	17	„ oben ist nach allerflüchtigsten „Theile" einzurücken.
„	289	„	10	„ oben statt abdestillirter lies abzudestillirender.
„	372	„	13	„ oben statt rothe lies blaue.
„	389	„	8	„ unten statt Platinschwarz lies Platinerz.
„	393	„	5	„ unten statt Kraft lies Luft.
„	411	„	8	„ oben ist nach auch „aus" einzurücken.
„	414	„	11	„ unten statt Blei lies Sauerstoff.
„	423	„	22	„ oben statt Salpetersäure lies Schwefelsäure.
„	431	„	13	„ oben statt unauflöslichen Rückstand lies auflöslichen Zustand.
„	455	„	5	„ unten statt entfärbt lies abfordirt.
„	494	„	11	„ unten statt Wassersäure lies Wasser, Säure.
„	499	„	18	„ unten ist nach man „an" einzurücken.
„	519	„	17	„ oben statt schweilartige lies schleimartige.
„	527	„	5	„ unten statt Zucker lies Gummi.
„	592	„	11	„ unten ist nach erstreckt „sich" einzurücken.
„	602	„	13	„ oben statt Chlorbaryum lies Chlorthorium.
„	607	„	14	„ unten statt Oxyd lies Oxydul.
„	622	„	13	„ oben statt ähn lies ähnliche.

Digitized by Google

Seite 633 Zeile 1 von oben statt schwefelsaurem lies schwefligsaurem.
„ 636 „ 4 „ oben statt dem Sauerstoff lies der Säure.
„ 651 „ 16 „ unten statt übergießt lies überzieht.
„ 679 „ 19 „ oben statt Terpentinöl lies Terpentin.
„ 682 „ 2 „ unten statt Farbe lies Salbe.
„ 736 „ 15 „ oben ist nach nach 1 At. „Wolfram und 3 At." einzurücken.
„ 764 „ 7 „ unten ist nach sollen „zur Darstellung des Bleieſſigs" einzurücken.
„ 777 „ 9 „ unten ist nach Unzen „Wasser" einzurücken.
„ 787 „ 6 „ unten ist nach Deckkraft „betrifft" einzurücken.
„ 821 „ 14 „ oben statt des lies der.
„ 823 „ 15 „ unten statt Alkohol lies Äther.
„ 829 „ 18 „ unten ist „sich" zu streichen.
„ 872 „ 19 „ unten statt entfalte lies enthalte.
„ 920 „ 22 „ oben ist nach Ammoniak „präcipitirt" einzurücken.
„ 921 „ 10 „ unten statt halben lies hellen.
„ 928 „ 27 „ oben statt theilung lies kochung.
„ 938 „ 9 „ oben ist nach und „in" einzurücken.
„ 938 „ 21 „ oben statt Kohlensäure lies Kohlenoxyd.
„ 952 „ 23 „ oben statt zersetzen lies versetzen.
„ 998 „ 19 „ unten ist nach überwunden „werden" einzurücken.
„ 999 „ 4 „ unten statt es lies Oxydul.
„ 1000 „ 21 „ oben statt gewonnen lies genommen.

Bayerische Staatsbibliothek München

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google